Ch.
0
138 ae

KURZES

LEHRBUCH DER CHEMIE

NACH DEN

NEUESTEN ANSICHTEN DER WISSENSCHAFT.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

KURZES

LEHRBUCH DER CHEMIE

NACH DEN

NEUESTEN ANSICHTEN DER WISSENSCHAFT

VON

H. E. ROSCOE

UND

CARL SCHORLEMMER.

MIT ZAHLREICHEN IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN
UND EINER FARBIGEN SPECTRALTAFEL.

SIEBENTE VERBESSERTE AUFLAGE.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1 8 8 2.

Alle Rechte vorbehalten.

KÖNIGL. BAYER. BIBLIOTHEK BAMBERG

VORWORT ZUR ERSTEN AUFLAGE.

Bei der Ausarbeitung des vorliegenden kleinen Lehrbuches habe ich mich bestrebt, die wichtigsten Thatsachen und Grundsätze der modernen Chemie in einfacher, aber bestimmt wissenschaftlicher Form zusammenzustellen, so wie es mir für Anfänger in der Wissenschaft geeignet erschien.

Dasselbe hat sich in England rasch Bahn gebrochen und ist bald nach seinem Erscheinen in sehr vielen englischen Erziehungsanstalten eingeführt worden.

In Deutschland hat es bis jetzt an einem Elementarwerke gefehlt, welches den unorganischen, wie organischen Theil der Chemie vom neuesten Standpunkte der Wissenschaft aus behandelt und dortige Freunde forderten mich auf, eine Uebersetzung zu veranstalten, da ein solches Buch ein grosses Bedürfniss sei.

Die deutsche Bearbeitung hat mein Freund C. Schorlemmer hier unter meinen Augen besorgt. Durch seine umfassenden Kenntnisse auf dem Gebiete der Wissenschaft besonders dazu befähigt, hat er das Buch sorgfältig für Deutsche Verhältnisse umgearbeitet, und an verschiedenen Stellen werthvolle Zusätze und Verbesserungen angebracht.

Obgleich der Name der Verleger genügende Gewähr für die äussere Ausstattung des Buches ist, so fühle ich mich doch veranlasst, denselben noch ausdrücklich meine Anerkennung auszusprechen für die Mühe und Sorgfalt, welche sie auf die Illustrationen verwendet haben.

H. E. Roscoe.

Owens College Manchester.

VORWORT ZUR ZWEITEN AUFLAGE.

Die im Vorwort zur ersten Auflage ausgesprochene Ansicht, dass ein Lehrbuch, wie das vorliegende, ein Bedürfniss sei, hat sich durch das kaum binnen Jahresfrist nothwendig gewordene Erscheinen einer zweiten Auflage als richtig herausgestellt. Bei der Bearbeitung derselben haben wir nicht bloss gesucht, vorhandene Mängel zu beseitigen, sondern uns auch bestrebt, die neuesten Errungenschaften auf dem Gebiete der Wissenschaft in einer dem Zwecke dieses Werkes entsprechenden Weise zu berücksichtigen. So wurde es nöthig, einzelne Kapitel gänzlich umzuarbeiten und neue hinzuzufügen. Wir glauben durch diese Verbesserungen das Buch auf den neuesten Standpunkt der Wissenschaft gestellt und so seine Brauchbarkeit erhöht zu haben.

H. E. Roscoe. Carl Schorlemmer.

Owens College Manchester,
September 1868.

VORWORT ZUR DRITTEN AUFLAGE.

Was wir über die Bearbeitung der zweiten Auflage gesagt haben, gilt auch vollständig für diese Auflage. Wo es nöthig erschien, wurden Verbesserungen und Zusätze gemacht; dies war besonders nöthig bei den Kohlenstoffverbindungen, da auf diesem Gebiete täglich neue und wichtige Entdeckungen gemacht werden, weshalb einzelne Abschnitte vollständig umgearbeitet werden mussten.

H. E. Roscoe. Carl Schorlemmer.

Owens College Manchester,
November 1870.

VORWORT ZUR VIERTEN AUFLAGE.

Die vierte Auflage dieses Buches ist fast vollständig umgearbeitet worden. Die Anordnung der Metalle ist von der früheren verschieden und ferner sind alle, auch die seltensten Elemente, wenn auch nur kurz, erwähnt. Die Chemie der Kohlenstoffverbindungen hat, wie sich dies von selbst versteht, die grössten Abänderungen erlitten, und es sind in diesem Theile sowohl als auch im anorganischen alle wichtigeren neuen Entdeckungen aufgenommen worden.

H. E. Roscoe. Carl Schorlemmer.

Owens College Manchester,
Juli 1873.

VORWORT ZUR SECHSTEN AUFLAGE.

Der fünften Auflage dieses Buches, welches sich noch immer einer allgemeinen Gunst erfreut, wurde kein Vorwort beigegeben, da wir nur das in der früheren Gesagte hätten wiederholen können.

Auch mit der vorliegenden ist dieses der Fall; dieselbe hat insofern eine Veränderung erlitten, als wir, statt der gewöhnlich gebrauchten, abgerundeten Atomgewichte, die von Stas mit so grosser Sorgfalt für einige Elemente bestimmten und für die anderen die, mit Hülfe dieser Zahlen, berechneten eingeführt haben, und ferner den Titel, welcher nicht mehr dem Inhalt entspricht, da das Buch unabhängig von der englischen Ausgabe bearbeitet wurde, etwas abänderten.

Während der Correctur erhielten wir Nachricht über die Condensation der bis jetzt als permanent betrachteten Gase und konnten so diese wichtige Thatsache noch kurz erwähnen.

H. E. Roscoe. Carl Schorlemmer.

Owens College Manchester,
Juli 1878.

VORWORT ZUR SIEBENTEN AUFLAGE.

Zu dem, was wir im Vorwort zur sechsten Auflage sagten, ist nur hinzuzufügen, dass die wichtigen Entdeckungen, welche in den letzten Jahren auf dem Gebiete der organischen Chemie, und namentlich im Bereich der künstlichen Farbstoffe gemacht worden sind, die gehörige Berücksichtigung fanden, wir überhaupt uns bestrebten, das Buch auf der Höhe der Zeit zu halten.

H. E. Roscoe. Carl Schorlemmer.

Victoria-Universität, Manchester,
Juli 1882.

INHALT.

	Seite
Einleitung	1

Die Nichtmetalle.

Sauerstoff oder Oxygen	12
Wasserstoff oder Hydrogen	18
Physikalische Eigenschaften der Gase	23
Ausdehnung der Gase durch Wärme	23
Verhalten der Gase zum Druck	24
Messen der Gase	25
Diffusion der Gase	27
Oxide des Wasserstoffs	28
Wasser oder Wasserstoffoxid 28. Wasserstoffdioxid 41.	
Stickstoff oder Nitrogen	42
Die Atmosphäre	43
Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs	51
Salpetersäure	54
Stickstoffpentoxid oder Salpetersäureanhydrid	58
Stickoxidul oder Stickstoffmonoxid	60
Untersalpetrige Säure	62
Stickstoffdioxid	62
Stickstofftrioxid oder Salpetrigsäureanhydrid	63
Stickstofftetroxid	64
Stickstoff und Wasserstoff	65
Ammoniak	65
Kohlenstoff	69
Oxide des Kohlenstoffs	73
Kohlendioxid	73
Kohlenoxid	78

Seite

Kohlenstoff und Wasserstoff 79
Sumpfgas oder Methan 80
Acetylen oder Aethin 81
Aethylen oder ölbildendes Gas 81
Leuchtgas 82
Wesen der Flamme 83
Kohlenstoff und Stickstoff 87
Cyanverbindungen 87
Cyangas oder Dicyan 88
Chlor . 88
Chlorwasserstoff oder Wasserstoffchlorid 91
Salpetersalzsäure oder Königswasser 93
Oxide und Oxysäuren des Chlors 94
Chlormonoxid 94
Chlorsäure 95
Chlortrioxid 96
Chlorperoxid 96
Perchlorsäure oder Ueberchlorsäure 96
Chlor und Stickstoff 97
Chlor und Kohlenstoff 98
Brom . 98
Bromwasserstoff oder Wasserstoffbromid 99
Oxysäuren des Broms 99
Unterbromige Säure 99
Bromsäure 100
Jod . 100
Jodwasserstoff oder Wasserstoffjodid 101
Oxide und Oxysäuren des Jods 102
Jod und Stickstoff 102
Fluor . 103
Fluorwasserstoff 103
Schwefel . 105
Oxide und Oxysäuren des Schwefels 107
Schwefeldioxid 108
Schwefeltrioxid oder Schwefelsäureanhydrid 110
Schwefelsäure 111
Thioschwefelsäure 116
Unterschweflige Säure 116
Verbindungen von Schwefel und Wasserstoff 117
Schwefelwasserstoff oder Wasserstoffsulfid 117
Wasserstoffpersulfid 119
Schwefelkohlenstoff oder Kohlendisulfid 120
Chloride des Schwefels 120
Selen . 121
Selendioxid 121. Selensäure 121. Selenwasserstoff 122.
Tellur . 122
Silicium (Kiesel) 123
Siliciumdioxid oder Kieselerde 124
Siliciumwasserstoff 125

Seite
Siliciumchlorid . 125
Siliciumfluorid . 127
Bor . 127
Borsäure . 128
Phosphor . 129
Phosphortrioxid und Phosphorige Säure 131
Phosphorpentoxid oder Phosphorsäureanhydrid 131
Dreibasische Phosphorsäure oder Orthophosphorsäure . . 132
Pyrophosphorsäure 133
Metaphosphorsäure 134
Unterphosphorsäure 134
Unterphosphorige Säure 135
Phosphorwasserstoff 135
Verbindungen von Phosphor und Chlor 137
Phosphortrichlorid 137. Phosphorpentachlorid 137. Phosphoroxychlorid oder Phosphorchlorid 137. Phosphorpentafluorid 138.
Phosphor und Schwefel 138
Arsen . 138
Oxide des Arsens . 139
Arsentrioxid . 139
Arsenpentoxid und Arsensäure 140
Arsen und Wasserstoff 141
Arsenwasserstoff 141
Verbindungen von Arsen und Schwefel 141
Reactionen des Arsens 142
Atom und Molecül . 143
Der chemische Werth der Elemente 147
Zusammengesetzte Radicale 150

Die Metalle.

Physikalische Eigenschaften der Metalle 152
Specifisches Gewicht 153. Schmelzbarkeit 153.
Specifische Wärme und Atomwärme 154
Vorkommen und Verbreitung der Metalle 157
Chemische Eigenschaften der Metalle 158
Legirungen 158. Metalloxide: 1. Basische Oxide 160; 2. Peroxide 161; 3. Säurebildende Oxide und Metallsäuren 161. Salze 161. Sulfide 165.
Eintheilung der Metalle 166
Krystallographie . 168
1. Reguläres System 169. 2. Quadratisches System 170. 3. Hexagonales System 171. 4. Rhombisches System 172. 5. Monoklinisches System 172. 6. Triklinisches System 173.
Alkalimetalle . 174
Kalium . 174
Oxide des Kaliums 176. Kaliumhydroxid oder Aetzkali 177. Kaliumnitrat oder Salpeter 177. Schiesspulver 178.

Seite

Kaliumcarbonat 179. Kaliumchlorid 180. Kaliumchlorat 180. Kaliumjodid 180. Kaliumsulfat 181. Kennzeichen der Kaliumverbindungen 181.

Natrium . 181

Oxide des Natriums 182. Natriumdioxid 182. Natriumhydroxid oder Aetznatron 182. Natriumchlorid 183. Natriumcarbonat 183. Saures Natriumcarbonat 186. Natrium-Kaliumcarbonat 186. Natriumnitrat 186. Natriumsulfat 186. Natriumborat 186. Natriumsilicat 187. Kennzeichen der Natriumverbindungen 187.

Cäsium und Rubidium 187

Lithium . 188

Ammoniumverbindungen 188

Ammoniumchlorid oder Salmiak 189. Ammoniumcarbonat 189. Ammoniumnitrit 189. Ammoniumnitrat 189. Ammoniumphosphate 190. Ammonium-Natriumphosphat 190. Ammoniumsulfat 190. Ammoniumsulfid 190.

Hydroxylamin . 191

Metalle der alkalischen Erden 191

Calcium . 191

Calciumoxid oder Kalk 192. Calciumcarbonat 192. Calciumsulfat 193. Calciumchlorid 194. Chlorkalk 194. Calciumfluorid oder Flussspath 195.

Strontium . 195

Strontiumoxid . 195

Baryum . 196

Baryummonoxid oder Baryt 196. Baryumdioxid 196. Baryumchlorid 197. Baryumnitrat 197.

Metalle der Zinkgruppe 198

Beryllium . 198

Magnesium . 198

Magnesiumoxid oder Magnesia 199. Magnesiumchlorid 199. Magnesiumsulfat 199. Magnesiumcarbonat 200.

Zink . 200

Zinkoxid 201. Zinksulfat 201. Zinkcarbonat 201. Zinkchlorid 201. Zinksulfid 201.

Cadmium . 202

Cadmiumoxid 202. Cadmiumjodid 202. Cadmiumsulfat 202. Cadmiumsulfid 202.

Metalle der Bleigruppe 203

Blei . 203

Bleioxid 204. Bleihydroxid 205. Mennige 205. Bleidioxid 205. Bleinitrat 205. Bleicarbonat 205. Bleiweiss 205. Bleisulfat 206. Bleichlorid 206. Bleijodid 206. Bleisulfid 206.

Thallium . 207

Thalliumoxid 207.

Metalle der Silbergruppe 209

Kupfer . 209

Seite
Cupriverbindungen . 211
Cuprioxid oder Kupferoxid 211. Kupfernitrat 211. Kupferchlorid 211. Kupfersulfat 211. Kupfercarbonat 212. Kupferarsenit 212. Kupfersulfid 212.
Cuproverbindungen . 213
Cuproxid oder Kupferoxidul 213. Cuprochlorid oder Kupferchlorür 213. Kupferhydrid oder Kupferwasserstoff 213.
Quecksilber . 214
Mercuriverbindungen 215
Quecksilberoxid 215. Mercurinitrat 215. Mercurichlorid oder Aetzsublimat 215. Mercurammoniumchlorid 215. Mercurisulfid 215.
Mercuroverbindungen 215
Mercurochlorid oder Calomel 215. Mercuronitrat 216. Mercuroxid oder Quecksilberoxidul 216.
Silber . 216
Silberlegirungen 219. Silbertetrantoxid oder Silberoxidul 219. Silberoxid 219. Silberdioxid 219. Silbernitrat 219. Silberchlorid 220. Silberbromid 220. Silberjodid 220. Silbersulfid 220. Bertholett's Knallsilber 221.

Metalle der Cergruppe 222

Metalle der Aluminiumgruppe 222
Aluminium . 222
Aluminiumoxid oder Alaunerde 223. Aluminiumchlorid 223. Aluminiumnatriumfluorid 223. Aluminiumsulfat 223. Alaun 224.
Glas, Porcellan und Thonwaaren 225
Indium . 227
Gallium . 228

Metalle der Eisengruppe 228
Mangan . 228
Manganmonoxid oder Manganoxidul 229. Manganchlorid 229. Mangansesquioxid 229. Mangandioxid 230. Mangansäure und Uebermangansäure 230. Kaliumpermanganat 231.
Eisen . 231
Ferroverbindungen . 234
Ferrosulfat 234. Ferrochlorid oder Eisenchlorür 234. Ferrocarbonat 235. Ferrosulfid oder Einfach-Schwefeleisen 235.
Ferriverbindungen . 235
Ferrioxid oder Eisensesquioxid 235. Ferrichlorid 236. Schwarzes oder magnetisches Eisenoxid 236. Eisensäure 236.
Metallurgie des Eisens 237
Kobalt . 241
Kobaltchlorid 241. Kobaltnitrat und Kobaltsulfat 241. Kobaltsesquioxid 242.
Nickel . 242

Seite

Nickelmonoxid 241. Nickelsulfat 242. Nickelsesquioxid und Nickelsulfid 242.

Metalle der Chromgruppe 243
Chrom . 243
Chromoverbindungen 244
Chromochlorid 244.
Chromiverbindungen 244
Chromihydroxid 244. Chromioxid 244. Chromalaun 244.
Chromsäure . 245
Chromoxychlorid oder Chromylchlorid 246.
Molybdän . 247
Wolfram . 247
Uran . 248
Uranyl 249. Uranochlorid 249. Uranoxid 249.

Metalle der Zinngruppe 250
Zinn . 250
Zinnmonoxid oder Zinnoxidul 251. Zinndichlorid 251. Zinndioxid 251. Zinntetrachlorid 251.
Titan . 252
Titantetrachlorid 253.
Zirkonium . 253
Thorium . 253

Metalle der Antimongruppe 254
Antimon . 254
Antimontrioxid 255. Antimonpentoxid 255. Antimontrichlorid 255. Antimonpentachlorid 256. Antimontrisulfid 256. Antimonpentasulfid 256. Antimonwasserstoff 256.
Wismuth . 257
Wismuthtrioxid 257. Wismuthpentoxid 258. Wismuthnitrat 258. Wismuthoxychlorid 258.
Vanadin . 258
Tantal . 259
Niob . 260

Metalle der Goldgruppe 260
Gold . 260
Platin . 262
Platintetrachlorid 263. Platinmonoxid und Platindioxid 263.
Palladium . 264
Palladiumtetrachlorid 264. Palladiumdijodid 264.
Rhodium . 264
Ruthenium . 265
Iridium . 266
Iridiumtetrachlorid 266.
Osmium . 266
Osmiumtetroxid 267.

Das natürliche System der Elemente 267
Spectralanalyse . 269

Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder organische Chemie.

Seite
Constitution der Kohlenstoffverbindungen 280
Empirische und rationelle Formeln 285
Isomerie . 287
Isomerie im engeren Sinne 287. Polymerie 288. Metamerie 289.
Organische Elementaranalyse 289
Ermittelung der Molecularformel 292
Bestimmung der Dampfdichte 294
Siedepunkt und fractionirte Destillation 297
Cyanverbindungen . 299
Cyangas oder Dicyan 299. Cyanwasserstoff oder Blausäure 299. Kaliumcyanid 300. Quecksilbercyanid 300. Kaliumferrocyanid 301. Ferrocyanwasserstoffsäure 301. Kaliumferricyanid 302. Ferricyanwasserstoffsäure 302. Natriumnitroprussid 302. Cyanchloride 303. Cyansäure 303. Cyanursäure 303. Ammoniumcyanat 303. Thiocyansäure 303. Cyanamid 304.
Carbonyl- und Thiocarbonylverbindungen 304
Carbonyl 304. Carbonylchlorid oder Phosgen 304. Carbonylsulfid 305. Carbaminsäure 305. Carbamid oder Harnstoff 305. Thiocarbonsäure 306. Thiocarbamid oder Schwefelharnstoff 307.

Fettkörper und verwandte wasserstoffärmere Verbindungen.

Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2} 307
Verbindungen einwerthiger Radicale 308
Primäre Alkohole 308. Fette Säuren 310. Secundäre Alkohole 313. Tertiäre Alkohole 314.
Methylverbindungen 316
Methylalkohol 315. Methylschwefelsäure 316. Dimethyläther 316. Methan oder Sumpfgas 316. Methylchlorid 317. Methylbromid und Methyljodid 317. Chloroform oder Trichlormethan 317. Kohlentetrachlorid oder Tetrachlormethan 317. Methylcyanide 318.
Formylverbindungen 318
Formaldehyd 318. Ameisensäure 319. Formamid 320.
Aethylverbindungen 320
Aethylalkohol 320. Diäthyläther 322. Gemischte Aether 323. Aethan, Aethylwasserstoff 323. Aethylchlorid 324. Aethylbromid und Aethyljodid 324. Aethylcarbamin 324. Propionitril 325. Aethylnitrit 325. Aethylnitrat 326. Aethylhydrosulfid oder Mercaptan 326. Aethylsulfid 326. Aethylschwefelsäure 326. Diäthylsulfat 327. Aethylphosphate 327. Aethylcarbonate 327. Kaliumäthylcarbonat 328.

Seite

Diäthylcarbonat 328. Aethylborat 328. Aethylsilicate 328. Aethylformiat oder Ameisensäureäther 328.

Acetylverbindungen . 328

Acetaldehyd 328. Chloral 329.

Essigsäure 330.

Ammoniumacetat 331. Kaliumacetat 331. Bleiacetat oder Bleizucker 331. Aethylacetat, Essigäther 331. Acetylchlorid 333. Acetyloxid oder Essigsäureanhydrid 333. Thiacetsäure 334. Acetamid 334. Diacetamid 334. Triacetamid 335. Knallsaure Salze oder Fulminate 335.

Propylgruppe . 335

Primärer Propylalkohol 335. Secundärer Propylalkohol oder Dimethylcarbinol 336. Aceton 337.

Butylgruppe . 337

Normaler Butylalkohol 337. Buttersäure 337. Aethylbutyrat 337. Aethylmethylcarbinol 337. Isobutylalkohol 337. Isobuttersäure 337. Trimethylcarbinol 338.

Pentylgruppe . 338

Pentylalkohol 338. Pentoylsäure 338. Pentan 339. Amylalkohol 339. Amylacetat 339. Valeriansäure 339. Isopentan oder Amylwasserstoff 340. Tetramethylmethan 340.

Verbindungen mit mehr als 5 Atomen Kohlenstoff 340

Normaler Hexylalkohol 340. Capronsäure 340. Heptylalkohol 341. Octylalkohol 341. Methylhexylcarbinol oder Caprylalkohol 341. Cetylalkohol 341.

Verbindungen der Alkoholradicale mit den Elementen der Stickstoffgruppe N, P, As, Sb, Bi 342

Stickstoffbasen . 342

Primäre Amine . 342

Secundäre Amine 342

Tertiäre Amine . 342

Methylamin 344. Dimethylamin 344. Trimethylamin 344. Thiocarbimide 345.

Phosphorbasen . 346

Aethylphosphin 346. Diäthylphosphin 346. Triäthylphosphin 346.

Arsenbasen . 347

Trimethylarsin 347. Arsendimethyl oder Kakodyl 347.

Antimonbasen . 348

Wismuthbasen . 348

Verbindungen der Alkoholradicale mit Bor und Silicium 348

Boräthyl 348. Siliciumäthyl 349.

Metallverbindungen der Alkoholradicale 349

Zinkäthyl 349. Natriumäthyl 350. Quecksilbermethyl und Quecksilberäthyl 350. Zinnteträthyl 350. Zinndiäthyl und Zinntriäthyl 350. Bleiteträthyl 351. Bleitriäthyl 351.

Verbindungen zweiwerthiger Radicale 351

Zweiwerthige Alkoholradicale 351

Seite

Aethylen 354. Aethylendichlorid 354. Aethylendibromid 354. Aethylendijodid 354. Aethylenalkohol oder Aethylenglycol 354. Aethylenchlorhydrat 355. Aethylenoxid 355. Cholin 356. Aethylidenverbindungen 357. Aethylidendichlorid oder Dichloräthan 357. Acetal 357.

Milchsäurereihe . 357

Glycolsäure oder Oxyessigsäure 359. Glycocoll oder Amidoessigsäure 359. Milchsäure oder Oxypropionsäure 359. Zinklactat 361. Paramilchsäure 361. Leucin 361. Isomere Oxybuttersäuren 361.

Oxalsäurereihe . 362

Oxalsäure 363. Methyloxalat 364. Amide der Oxalsäure 364. Saures Ammoniumoxalat 364. Malonsäure 365. Bernsteinsäure 365. Succinamid 365. Isobernsteinsäure 365.

Aepfelsäure . 366

Asparagin 367.

Weinsäure . 367

Citronensäure . 369

Harnsäure und verwandte Körper 370

Harnsäure 370. Kreatin 371. Kreatinin 372. Theobromin 372. Caffeïn oder Theïn 372.

Verbindungen der dreiwerthigen Radicale C_nH_{2n-1} 372

Glycerin oder Propenylalkohol 373. Propenylnitrat oder Nitroglycerin 374. Chlorhydrine 374. Glycerinphosphorsäure 374. Glycerinäther der fetten Säuren 374. Glycerinäther der Alkoholradicale 375. Lecithin 375. Glycerinsäure 375.

Verbindungen der einwerthigen Radicale C_nH_{2n-1} 376

Allylverbindungen . 376

Allylalkohol 376. Allylsulfid 377. Allylthiocarbimid 377. Acroleïn 377. Acrylsäure 377. Crotonsäure 378. Angelicasäure 378. Oelsäure oder Elaïnsäure 378. Leinölsäure 379.

Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n-2} 379

Acetylen oder Aethin 380. Allylen oder Propin 381. Isopropin 381. Erythrit 381.

Verbindungen sechswerthiger Radicale 382

Mannit 382. Mannylnitrat (Nitromannit) 382. Dulcit 383.

Kohlenhydrate . 383

Rohrzucker 384. Maltose 385. Milchzucker 385. Melitose 386. Dextrose, Traubenzucker 386. Levulose 387. Zuckersäure 387. Galactose 387.

Dextrin 387. Gummi 388. Arabisches Gummi 388. Inulin 388. Glycogen oder thierisches Stärkemehl 388. Stärkemehl 388. Cellulose 390. Schiessbaumwolle 390. Tunicin 391.

Gährung . 391

Alkoholgährung 392. Milchsäuregährung 392. Buttersäuregährung 392. Schleimige Gährung 393.

Seite

Gruppe der aromatischen Verbindungen 393
Benzol und seine Derivate 396
Benzol 396. Phenol oder Carbolsäure 397. Trinitrophenol oder Pikrinsäure 398. Pyrocatechin 398. Resorcin 398. Hydrochinon 399. Tetrachlorchinon oder Chloranil 399. Amidobenzol oder Anilin 399. Methylanilin 401. Diphenylamin oder Phenylanilin 401. Azofarbstoffe 402. Chrysoïdin oder Diamidoazobenzol 402. Phenylenbraun oder Manchesterbraun 402. Tropäoline 402.
Toluol und seine Derivate 402
Toluol oder Methylbenzol 402. Cresol oder Oxytoluol 403. Orcin oder Dioxytoluol 403.
Benzylgruppe . 403
Benzylalkohol 404. Benzaldehyd 404. Benzoësäure 404. Benzoylchlorid 405. Benzoyloxid oder Benzoësäureanhydrid 405. Benzoylperoxid 405. Hippursäure 405.
Oxybenzylgruppe 406
Saligenin 406. Salicylaldehyd 406. Salicylsäure 406. Metaoxybenzoësäure 407. Paraoxybenzoësäure 407. Protocatechusäure 407. Gallussäure oder Trioxybenzoësäure 408.
Verbindungen mit acht Atomen Kohlenstoff 409
Dimethylbenzol oder Xylol 409. Paraxylol 409. Metaxylol und Orthoxylol 409. Phtalsäuren 410. Gewöhnliche Phtalsäure 411. Terephtalsäure 411. Isophtalsäure 411. Aethylbenzol 411.
Verbindungen mit neun Atomen Kohlenstoff 411
Trimethylbenzole 411. Cumol oder Propylbenzol 412. Anethol 412. Eugenol 412. Cinnamylalkohol oder Phenylallylalkohol 412. Cinnamaldehyd 412. Zimmtsäure oder Phenylacrylsäure 412. Cinnameïn oder Benzylcinnamat 413. Styracin oder Cinnamylcinnamat 413. Melilotsäure 413. Cumarin 413. Tyrosin 413.
Verbindungen mit zehn bis zwölf Atomen Kohlenstoff 414
Tetramethylbenzol oder Durol 414. Methylpropylbenzol oder Cymol 414. Thymol 414. Mellithsäure oder Honigsteinsäure 414.
Verbindungen, welche den Benzolkern zwei- oder dreimal enthalten . 415
Diphenyl 415. Ditolyl 415. Tolylen oder Diphenyläthylen 415. Diphenylbenzol 416. Triphenylmethan 416.
Rosanilinfarben . 416
Anilinroth 416. Pararosanilin und Rosanilin 416. Leucaniline 417. Hofmann's Violette 417. Pariser Violette 417. Anilingrün oder Methylgrün 417. Phenylrosaniline 417. Nachtblau 418. Alkaliblau 418.
Phenolfarben . 418
Aurin oder Corallin 418. Rosolsäure 419. Fluoresceïn 419. Brasilin 419. Hämatoxylin 419.
Indigogruppe . 419

Seite

Indigotin oder Indigoblau 419. Indigosulfonsäuren 420. Indigoweiss oder Hydroindigotin 420. Isatin 421.

Naphtalingruppe . 421

Naphtalin 421. Nitronaphtalin 422. Amidonaphtalin oder Naphtylamin 422. Naphtol 422. Dinitronaphtol 423. Naphtoxylsäure 423.

Anthracengruppe . 423

Anthracen 423. Anthrachinon oder Oxyanthracen 424. Alizarin 424. Purpurin 425. Phenanthren 425.

Additionsproducte der aromatischen Gruppe 425

Chinasäure 426. Calciumchinat 426.

Terpene . 426

Terpentinöl 427.

Campher . 428

Harze und Balsame 429

Kautschuk und Guttapercha 429

Glycoside . 430

Myronsäure 430. Amygdalin 430. Salicin 430. Populin oder Benzoylsalicin 431. Indican 431. Rubierythrinsäure 431.

Alkaloïde . 431

Sauerstofffreie Alkaloïde 431

Piperidin 431. Coniin 432. Nicotin 432.

Sauerstoffhaltige Alkaloïde 433

Alkaloïde des Opiums 433

Morphin 433. Apomorphin 434. Codeïn oder Methylmorphin 434. Thebaïn 434. Papaverin 434. Narcotin 434.

Alkaloïde der Strychnosarten 434

Strychnin 434. Brucin 435.

Alkaloïde der Cinchonaarten 435

Chinin 435. Chinidin und Chinicin 436. Cinchonin 436. Cinchonidin und Cinchonicin 436.

Alkaloïde der Solanumarten 437

Atropin 437. Hyoscyamin und Hyoscin 437.

Cocaïn und Ecgonin 437

Eiweisskörper . 437

Albumin 438. Fibrin 438. Myosin 438. Caseïn 439. Kleber 439. Leim und Chondrin 439. Horngewebe 439. Seide 439.

Physiologische Chemie 440

Knochen der Thiere 440. Das Blut 440. Das Gehirn, Rückenmark und die Nervensubstanz 441. Die Galle 441. Magensaft 442. Milch 442. Harn 442.

Thiere und Pflanzen . 443

Athmung und thierische Wärme 443. Nahrung der Pflanzen 444.

Die künstliche Darstellung organischer Verbindungen 447

EINLEITUNG.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass, wenn zwei oder mehrere Körper unter bestimmten Bedingungen zusammenkommen, ganz neue Körper mit wesentlich verschiedenen Eigenschaften entstehen; ebenso bilden sich unter gewissen Umständen aus einem Körper zwei oder mehrere, welche sich von dem ursprünglichen durch ihre Eigenschaften gänzlich unterscheiden. Solche Erscheinungen nennt man chemische Vorgänge, und der Theil der Naturwissenschaft, welcher diese Vorgänge behandelt, wird Chemie genannt.

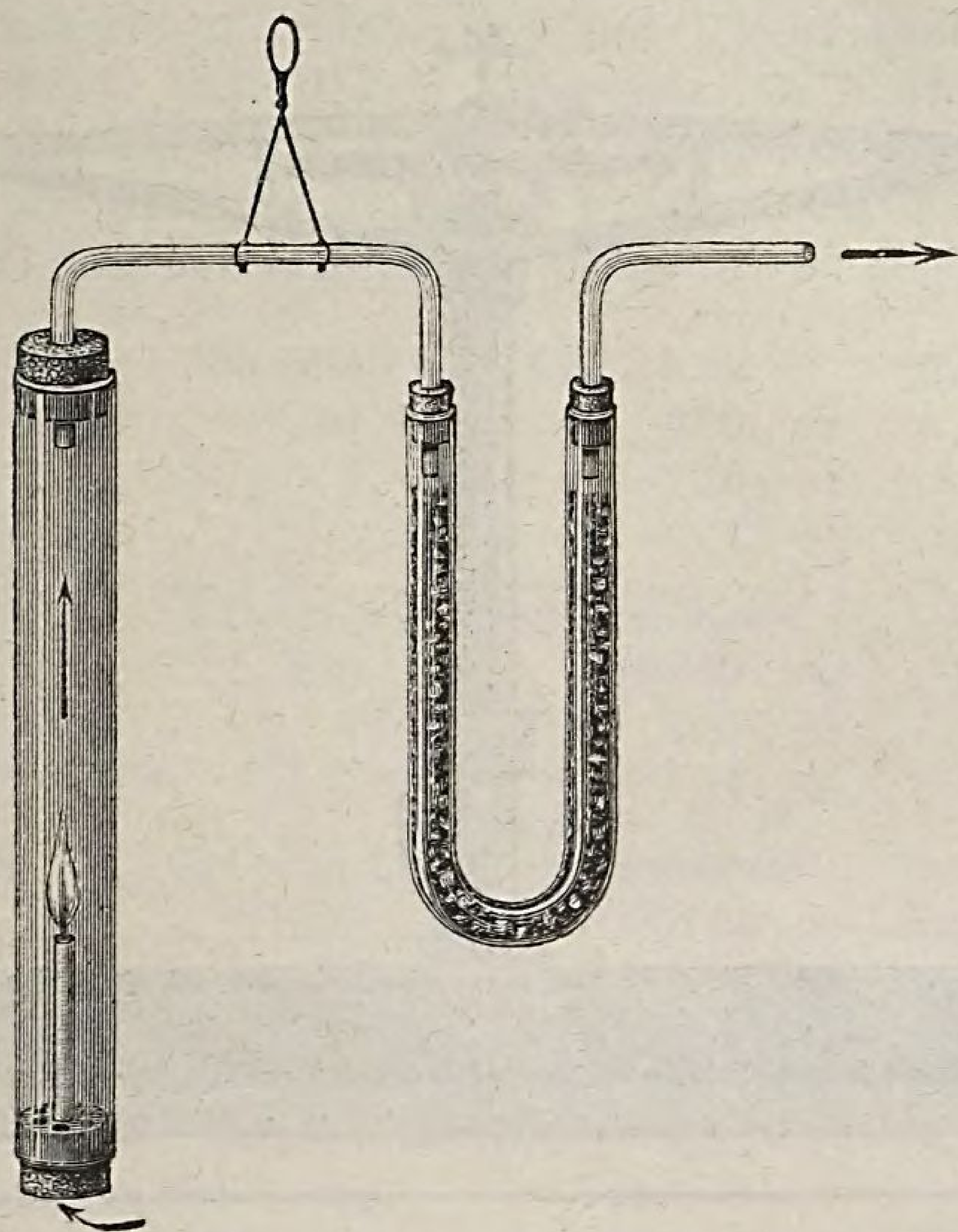
Wenn man feines Kupferpulver und Schwefel innig mischt, so verschwindet die Farbe des Schwefels sowohl als die des Kupfers; man erhält ein graugrünes Pulver, in welchem das unbewaffnete Auge nichts Ungleichartiges entdecken kann; mit Hülfe eines guten Mikroskops indessen lassen sich leicht die einzelnen Kupfertheilchen und Schwefeltheilchen unterscheiden. Wir haben hier ein mechanisches Gemenge, welches wir wieder mit mechanischen Mitteln trennen können; durch Schlämmen mit Wasser lässt sich der leichtere Schwefel von dem schwereren Kupfer wegwaschen. Erhitzt man aber dieses Gemenge, so tritt bald eine Veränderung ein; die Masse wird glühend und nach dem Erkalten hat man einen gleichförmig schwarzen Körper, in welchem man auch durch die stärkste Vergrösserung weder Schwefel noch Kupfer entdecken kann, und dessen Eigenschaften gänzlich verschieden sind von denen des Schwefels sowohl als denen des Kupfers. Es hat hier ein chemischer Vorgang stattgefunden; Kupfer und Schwefel haben sich zu einer chemischen Verbindung vereinigt, welche wir Schwefelkupfer oder Kupfersulfid nennen. Dieselbe können wir nicht durch mechanische Mittel wieder in

ihre Bestandtheile zerlegen; aber wir können durch chemische Processe daraus wieder Schwefel und Kupfer abscheiden. Ein anderes Beispiel eines chemischen Vorganges ist das Brennen einer Kerze in der Luft; obgleich diese nach und nach verschwindet, so geht doch keiner ihrer Bestandtheile verloren oder wird vernichtet; sie gehen nur aus dem festen Zustande in den gasförmigen über; sie werden unsichtbar fürs Auge, lassen sich aber leicht durch andere Mittel nachweisen. Hält man die brennende Kerze für kurze Zeit in eine reine, trockne Glasflasche, so beobachtet man, dass deren Wände sich mit Thau beschlagen, und giesst man sodann etwas klares Kalkwasser in das Gefäss und schüttelt, so wird diese Flüssigkeit milchig, während sie in reiner Luft klar bleibt. Dieser Versuch zeigt, dass beim Brennen der Kerze sich zwei Producte gebildet haben, nämlich Wasserdampf und ein farbloses Gas, welches die Eigenschaft besitzt, klares Kalkwasser zu trüben. Ein anderer einfacher Versuch beweist, dass, anstatt wie es den Augenschein hat, ein Verlust von Materie stattgefunden hat, gerade das Gegentheil der Fall ist; dass die Verbrennungsproducte mehr wiegen, als die Kerze, indem die Bestandtheile derselben sich während des Brennens mit einem Bestandtheile der Luft (Sauerstoff) chemisch verbunden haben. Zu diesem Zwecke wird eine Glasröhre von etwa 2,5 cm Durchmesser und 25 cm Länge am untern Ende mit einem mehrfach durchbohrten Korke verschlossen; in einer der Oeffnungen wird die Kerze befestigt. Durch den obern Kork geht eine rechtwinklig gebogene Glasröhre, die mit einer U-förmig gebogenen Röhre verbunden ist, welche Stückchen von festem Aetznatron enthält und deren anderes Ende mit einem Kork verschlossen ist, durch welchen ein gebogenes Glasrohr geht (Fig. 1).

Der so vorgerichtete Apparat wird an das eine Ende eines Wagebalkens gehängt, am andern Ende hängt eine Wagschale, auf welche Gewichte gelegt werden, bis das Gleichgewicht hergestellt ist; man verbindet dann die U-förmige Röhre durch einen Kautschukschlauch luftdicht mit der obern Oeffnung eines Gafässes, welches mit Wasser gefüllt und am Boden mit einem Hahn versehen ist, aus dem, wenn geöffnet, das Wasser ausfliesst und dadurch einen Luftstrom erzeugt, welcher durch den ganzen Apparat streicht und das Brennen der Kerze unterhält. Man zündet nun die Kerze an und bringt sie schnell in die Röhre zurück. Nachdem sie einige Minuten gebrannt hat, entfernt man die Kautschukröhre vom Apparate, so dass derselbe wieder

frei an der Wage hängt, und findet nun, dass sein Gewicht zugenommen hat. Die Bestandtheile der Kerze (Kohlenstoff und

Fig. 1.

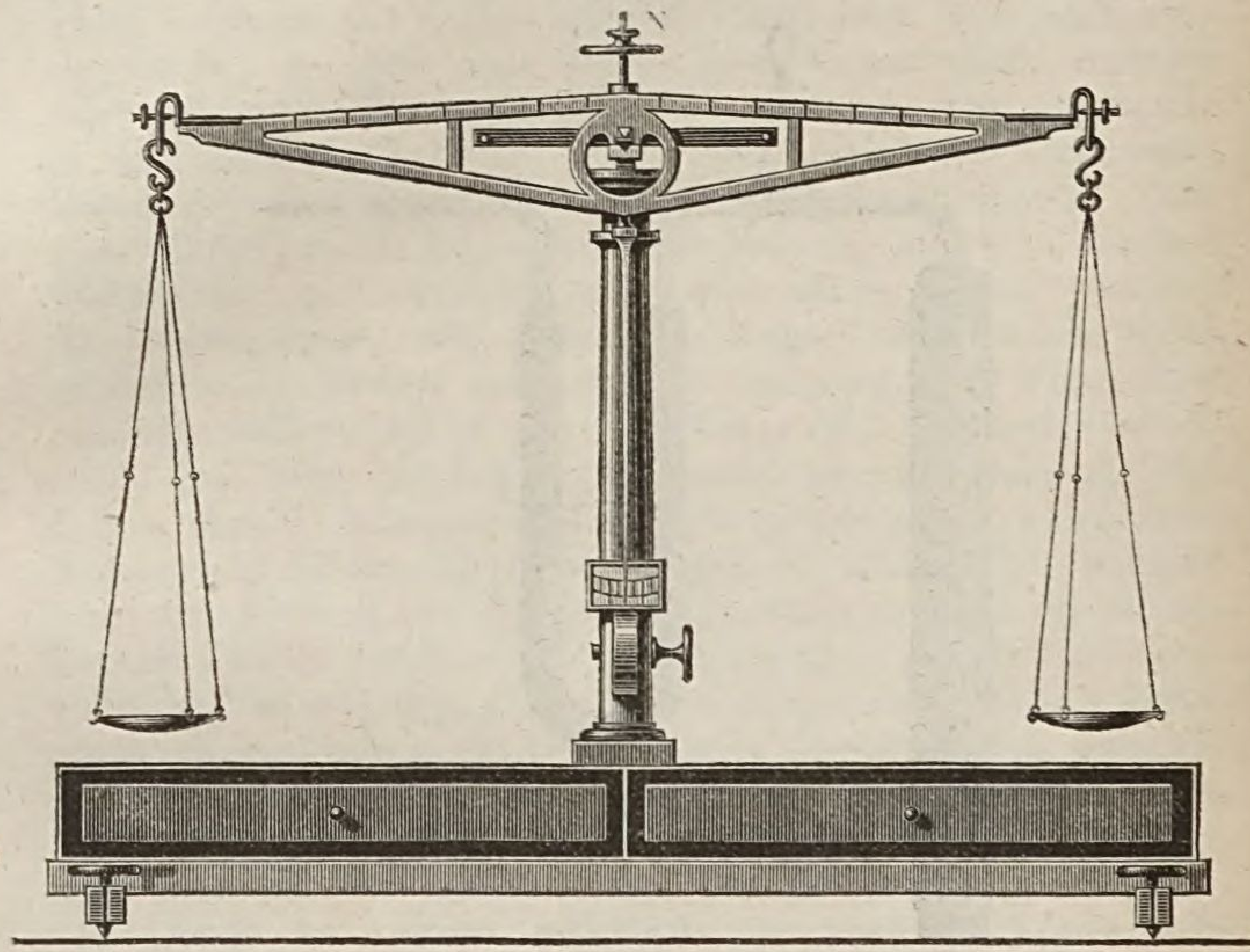


Wasserstoff) haben sich mit dem Sauerstoff der Luft vereinigt und die gebildeten Producte (Kohlendioxid und Wasser) sind durch das Aetznatron zurückgehalten worden.

Bei genauer Untersuchung aller bekannten chemischen Vorgänge hat sich herausgestellt, dass ein Verlust von Materie nie stattfindet, dass dieselbe ebenso unzerstörbar wie unerschaffbar ist; dass bei chemischen Erscheinungen, wie das Brennen einer Kerze, eine Veränderung der Zustände der Materie, nie aber eine Vernichtung derselben eintritt. Die Richtigkeit dieses wichtigen ersten Grundsatzes in der Chemie wurde nach und nach bewiesen, indem man fand, dass bei allen chemischen Vorgängen das Gewicht der Körper, welche auf einander wirken, stets dasselbe bleibt, und erst seit Einführung der Wage, als wichtigstes Hülfsmittel für chemische Forschung, hat sich die Chemie als wirkliche Wissenschaft entwickelt. Eine Form der chemischen Wage ist in Fig. 2 (a. f. S.) dargestellt.

Der durchbrochene Wagebalken ist von Messing und in der Mitte mit einer Messerschneide oder einem dreikantigen Prisma

Fig. 2.



von gehärtetem Stahle versehen, welche auf einer ebenen horizontalen Achatplatte ruht, die auf der Spitze des aufrechtstehenden Messingpfeilers befestigt ist. Die Enden des Wagebalkens sind ebenfalls mit gehärteten Stahlschneiden versehen, an welchen die Schalen mit Stahlhaken angehängt werden. Durch die Einrichtung bekommt die Wage einen hohen Grad von Beweglichkeit und Empfindlichkeit, indem alle Reibung auf das geringste Maass zurückgeführt ist. Um, wenn die Wage nicht im Gebrauch ist, die Abstumpfung der Schneiden so viel als möglich zu verhüten (wodurch die Reibung sich vermehren würde), ist eine Vorrichtung angebracht, welche erlaubt den Wagebalken zu heben; die Schneiden werden dadurch von ihrer Unterlage entfernt und die Wage kommt in Ruhe. Während des Wägens sind Luftbewegungen zu vermeiden; die Wage ist deshalb mit einem Glasgehäuse umgeben, welches zugleich auch Staub und Feuchtigkeit abhält. Eine feine chemische Wage zeigt bei einer Belastung von 100 Grammen noch $^1/_{10}$ Milligramm an oder $^1/_{1\,000\,000}$ der gewogenen Substanz.

Das Maass- und Gewichtssystem, welches allgemein bei wissenschaftlichen Untersuchungen angewendet wird, ist das jetzt auch bei uns im gewöhnlichen Leben benutzte französische Decimalsystem, welches sich durch seine grosse Einfachheit auszeichnet, und dessen Längeneinheit Meter genannt wird. Alle Theilungen in demselben geschehen durch 10. Dieselben und die daraus abgeleiteten Flächen- und Körpermaasse ergeben sich aus der folgenden Zusammenstellung:

Meter		Decimeter		Centimeter		Millimeter
1	=	10	=	100	=	1000
		1	=	10	=	100
				1	=	10

Quadratmeter		Q.-Decimeter		Q.-Centimeter		Q.-Millimeter
1	=	100	=	10 000	=	1 000 000
		1	=	100	=	10 000
				1	=	100

Cubikmeter		C.-Decimeter		C.-Centimeter		C.-Millimeter
1	=	1000	=	1 000 000	=	1 000 000 000
		1	=	1000	=	1 000 000
				1	=	1 000

Für grössere Maasse multiplicirt man mit 10 und setzt griechische Zahlwörter vor.

10 Meter = 1 Dekameter; 100 Meter = 1 Hektometer; 1000 Meter = 1 Kilometer; 1 Cubikdecimeter wird 1 Liter genannt. Das Decimalsystem zeichnet sich ferner dadurch aus, dass die Gewichtseinheit in einer einfachen Beziehung zur Längeneinheit steht; dieselbe ist nämlich das Gewicht von 1 Cubikcentimeter Wasser bei 4^0 (der Temperatur, bei der das Wasser die grösste Dichte hat) und wird Gramm genannt. Das Gramm wird wieder in Zehntel, Hundertel und Tausendtel getheilt und dieselben mit Decigramm, Centigramm und Milligramm bezeichnet.

1000 Gramme = 1 Kilogramm = dem Gewicht von 1 Cubikdecimeter Wasser bei 4^0.

Anstatt die Namen der Maasse und Gewichte voll auszuschreiben, wendet man gewöhnlich Abkürzungen an wie folgt:

Meter	= m
Millimeter	= mm
Cubikmeter	= cbm
Cubikdecimeter	= cbdm
Cubikcentimeter	= cbcm
Liter	= l
Hektoliter	= hl
Gramm	= g
Kilogramm	= kg

u. s. w.

Als dieses System eingeführt wurde, beabsichtigte man, die Längeneinheit in Beziehung zum Erdumfang zu bringen und man gab dem Meter die Länge von $\frac{1}{10\,000\,000}$ Theil der Entfernung des Aequators von den Polen, wie dieselbe damals durch Messungen festgestellt war. Spätere genauere Bestimmungen haben indessen gezeigt, dass die alten Messungen nicht genau waren, und das Meter ist deshalb nicht ganz, obgleich sehr nahe $\frac{1}{10\,000\,000}$ jener Entfernung. Der Werth des metrischen Systems hängt indess durchaus nicht von dem Verhältniss der Längeneinheit zum Erdumfang ab. Das Normalmeter ist die Länge des Metallstabes, welcher sorgfältig in Paris aufbewahrt wird und von welchem Copien für den Gebrauch entnommen werden. 1 Meter = 443,296 Pariser Linien = 3,1862 preussische Fuss. Ein Kilogramm ist genau gleich 2 Zollpfunden.

Das Ziel des Chemikers ist die Erforschung aller der Erscheinungen, bei welchen eine vollständige Aenderung in den wesentlichen Eigenschaften der Körper stattfindet, den Grund der chemischen Vorgänge aufzusuchen und die Gesetze zu bestimmen, nach welchen sie erfolgen. Zu diesem Zwecke stellt er Versuche an; dass heisst er stellt Fragen an die Körper, indem er dieselben Umständen aussetzt oder unter Bedingungen zusammenbringt, welche er überwachen und verändern kann, und die Erscheinungen, welche er dabei beobachtet, sind die Antworten, aus denen er seine Schlüsse zu ziehen hat. Aus Versuchen, welche man bis jetzt mit allen Körpern, deren man habhaft werden konnte, angestellt hat, mögen dieselben fest, flüssig oder gasförmig sein, dem Mineralreiche, dem Pflanzenreiche oder dem Thierreiche angehören, hat sich ergeben, dass man dieselben in zwei grosse Abtheilungen bringen muss:

1. Zusammengesetzte Körper, oder Verbindungen, d. h. Körper, welche man in zwei oder mehrere unter sich und von dem ursprünglichen Körper verschiedene Stoffe zerlegen kann.

2. Einfache Körper oder Elemente, d. h. solche Stoffe, aus denen man nichts von dem ursprünglichen wesentlich Verschiedenes ausscheiden kann.

Eine Verbindung enthält zwei oder mehrere einfache Körper, welche sich chemisch vereinigt haben. Kupfer und Schwefel sind einfache Stoffe, aus keinem derselben allein lässt sich etwas davon Verschiedenes erhalten. Werden aber beide zusammen erhitzt, so bildet sich eine chemische Verbindung derselben, aus welcher man die beiden Bestandtheile wieder abscheiden kann. So ist Wasser eine Verbindung zweier gasförmigen Elemente (Sauerstoff und Wasserstoff); Kochsalz enthält das metallische Element Natrium, verbunden mit dem einfachen Gase Chlor; Kalkstein, Thon, Zucker, Wachs sind chemische Verbindungen, während Kohle, Schwefel, Phosphor, Eisen, Quecksilber und Gold hier als Beispiele aus der Klasse der einfachen Stoffe erwähnt werden mögen.

Der folgende Versuch zeigt die Zerlegung einer Verbindung in ihre Elemente. In ein Probirröhrchen von schwerschmelzbarem Glas bringt man eine kleine Menge von rothem Quecksilberoxid und erhitzt dasselbe zum Glühen; es tritt Zersetzung ein, und am kältern Theile der Röhre bildet sich ein grauer Anflug, welcher nach und nach zu silberglänzenden Kügelchen zusammenfliesst; es ist dies Quecksilber, der eine Bestandtheil des rothen Pulvers; der andere ist Sauerstoff, ein farbloses Gas, welches aus der Röhre die Luft verdrängt und dessen Gegenwart sich leicht nachweisen lässt, indem ein glimmender Holzspan sich darin wieder entzündet. Durch längeres Erhitzen zersetzt sich das rothe Oxid vollständig in Quecksilber und Sauerstoff, welche beide zusammen genau so viel wiegen, als die angewandte Substanz.

Man kennt bis jetzt sicher 67 einfache Körper; dieselben sind sehr verschiedenartiger Natur; eine grosse Anzahl zeichnet sich dadurch aus, dass sie in ihren Eigenschaften viel Uebereinstimmendes zeigen, und von diesen sind einige wenige schon lange unter dem Namen Metalle bekannt, wie Gold, Silber, Kupfer, Eisen; andere Elemente sind gasförmig, flüssig oder fest und verschieden von den Metallen, wie Kohle, Schwefel, Phosphor. Man theilt daher die einfachen Stoffe gewöhnlich in zwei grosse Klassen, die Metalle und die Nichtmetalle (Metalloïde); diese Trennung ist aber durchaus keine scharfe und stützt sich auf schwankende und ungewisse Unterschiede, weshalb auch einige Elemente von dem einen Chemiker zu den

Metallen, von dem andern zu den Nichtmetallen gestellt werden. Gewöhnlich nimmt man 15 Nichtmetalle und 52 Metalle an; diese 67 einfachen Körper sind das Material, aus dem das Gebäude der chemischen Wissenschaft aufgebaut ist; alle Stoffe, welche bis jetzt in den Kreis der Untersuchung gezogen worden sind, enthalten einen oder mehrere im freien Zustande oder als chemische Verbindungen.

Die folgende Liste enthält die bis jetzt bekannten einfachen Stoffe; die grossgedruckten sind die Nichtmetalle; die mit kleinerm Drucke die Metalle, von welchen die häufiger vorkommenden mit einem Stern bezeichnet sind:

Namen	Zeichen	Verbindungs- oder Atomgewichte
*Aluminium	Al	27,3
*Antimon	Sb	122,0
Arsen	As	74,9
Baryum	Ba	136,8
Beryllium	Be	9,2
*Blei	Pb	206,4
Bor	B	11,0
Brom	Br	79.75
Cadmium	Cd	111,6
Cäsium	Cs	133,0
*Calcium	Ca	39,90
Cer	Ce	141,2
Chlor	Cl	35,37
*Chrom	Cr	52,4
Didym	Di	147,0
*Eisen	Fe	55,9
Erbium	Er	166,0
Fluor	F	19,1
Gallium	Ga	69,8
*Gold	Au	196,2
Indium	In	113,4
Jod	J	126.53
Iridium	Ir	196,7
*Kalium	K	39,04
*Kobalt	Co	58,6
Kohlenstoff	C	11,97
*Kupfer	Cu	63,1
Lanthan	La	139,0
Lithium	Li	7,01

Namen	Zeichen	Verbindungs- oder Atomgewichte
*Magnesium	Mg	23,94
*Mangan	Mn	54,8
Molybdän	Mo	95,8
*Natrium	Na	22,99
Nickel	Ni	58,6
Niobium	Nb	94,0
Osmium	Os	198,6
Palladium	Pd	106,2
Phosphor	P	30,96
*Platin	Pt	196,07
*Quecksilber	Hg	199,8
Rhodium	Rh	104,1
Rubidium	Rb	85,2
Ruthenium	Ru	103,5
Sauerstoff	O	15,96
Scandium	Sc	44,0
Schwefel	S	31,98
Selen	Se	79,0
*Silber	Ag	107,66
Silicium	Si	28,0
Stickstoff	N	14,01
*Strontium	Sr	87,2
Tantal	Ta	182,0
Tellur	Te	128,0
Terbium	Tb	147,0
Thallium	Tl	203,6
Thorium	Th	231,5
Titan	Ti	48,0
Uran	U	240,0
Vanadin	V	51,2
Wasserstoff	H	1,00
*Wismuth	Bi	210,0
Wolfram	W	184,0
Ytterbium	Yb	173,0
Yttrium	Y	89,5
*Zink	Zn	64,9
*Zinn	Sn	117,8
Zirkonium	Zr	90,0

Ausser diesen hat man noch folgende Elemente mit mehr oder weniger Sicherheit nachgewiesen:

Decipium Dp, Holmium Ho, Norwegium Nw, Philippium Pp, Thulium Tm, Yttrium-α Y-α. Dieselben sind noch sehr wenig untersucht.

Einige der einfachen Stoffe sind sehr häufig und allgemein verbreitet; Sauerstoff z. B. ist in der Atmosphäre, im Wasser und in der festen Erdkruste in solcher Menge enthalten, dass er ungefähr die Hälfte des Gewichtes unseres Planeten ausmacht, während andere Elemente, wie Erbium und Indium, nur an wenigen bestimmten Orten und nur in sehr kleinen Mengen vorkommen. Die einfachen Körper sind auf der Erde sehr unregelmässig vertheilt; in der Luft kommen nur 4 vor; im Meere sind bis jetzt 30 aufgefunden worden, während sie alle in der festen Erdrinde mehr oder weniger zerstreut enthalten sind; die Hauptmasse derselben besteht aus 8 Elementen, wie die nachstehende Tabelle zeigt, welche die Zusammensetzung der krystallinischen Gesteine in 100 Gewichtstheilen giebt:

Sauerstoff . . .	44,0—48,7	Calcium	6,6—0,9
Silicium	22,8—36,2	Magnesium . .	2,7—0,1
Aluminium . .	9,9— 6,1	Natrium	2,4—2,5
Eisen	9,9— 2,4	Kalium	1,7—3,1

Ohne Zweifel existiren auf unserm Planeten noch andere Elemente neben den 67 sicher bekannten; denn mit jedem Fortschritte der Wissenschaft werden neue und bessere Untersuchungsmethoden aufgefunden und vermittelst derselben fortwährend neue Elemente entdeckt; so hat die seit den letzten siebzehn Jahren in die Chemie eingeführte Methode der Spectralanalyse in dieser Zeit verschiedene neue Elemente zu unserer Liste hinzugefügt. Mit weniger Bestimmtheit, aber doch mit grosser Wahrscheinlichkeit können wir annehmen, dass die sogenannten einfachen Körper ebenfalls durch verbesserte Hülfsmittel später einmal in einfachere Bestandtheile zerlegt werden; denn wir haben Beispiele, dass Stoffe, welche noch bis in die neuere Zeit für Elemente angesehen wurden, sich bei genauerer Untersuchung als Verbindungen auswiesen. Unsere Kenntniss von der Zusammensetzung der Himmelskörper war bis vor Kurzem auf die Untersuchung der Meteorsteine beschränkt, welche keine einfachen Stoffe enthalten, die sich nicht auch auf unserer Erde finden. Durch die schon erwähnte Methode der Spectralanalyse ist es aber in den letzten Jahren möglich geworden, die Gegenwart von vielen unserer einfachen Stoffe auch in

der Sonne und den Fixsternen nachzuweisen; und zwar mit derselben Genauigkeit und Sicherheit, mit der wir deren Vorkommen in irdischer Materie beweisen können.

Im Folgenden werden zuerst die Nichtmetalle und deren Verbindungen untereinander in der Ordnung, wie sie nachstehend aufgeführt sind, abgehandelt werden:

Sauerstoff	Schwefel
Wasserstoff	Selen
Stickstoff	Tellur
Kohlenstoff	Silicium
Chlor	Bor
Brom	Phosphor
Jod	Arsen.
Fluor	

DIE NICHTMETALLE.

Sauerstoff oder Oxygen.

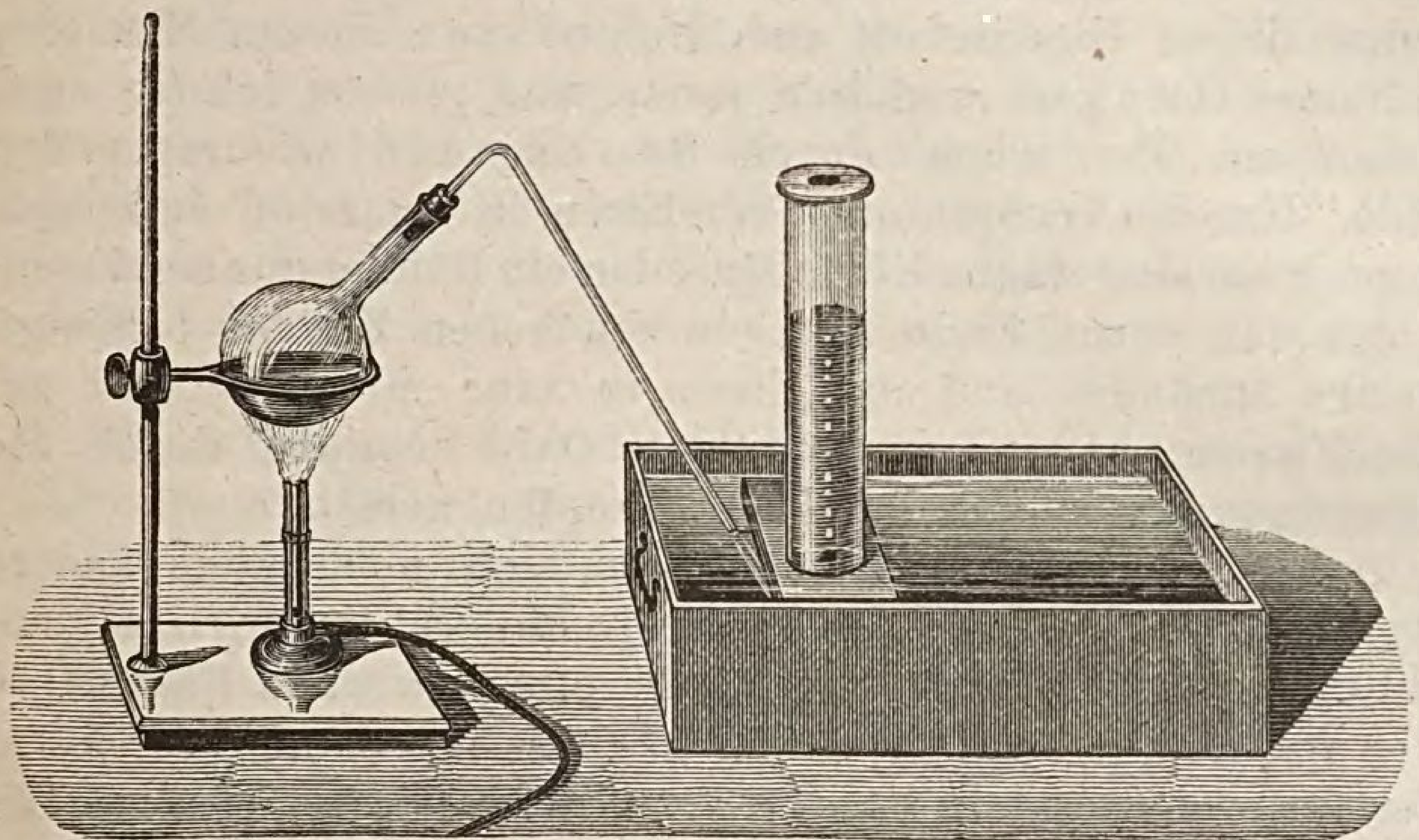
Atomgewicht 15,96 = O. Volumgewicht = 15,96.

Sauerstoff ist ein farbloses Gas, ohne Geruch und Geschmack. Er ist im freien Zustand in der Luft enthalten, gemischt mit anderen Gasen, und macht dem Raume nach ungefähr $^1/_5$ der Atmosphäre aus; mit anderen Elementen verbunden bildet er die Hälfte der Erdrinde und, in Verbindung mit Wasserstoff, $^8/_9$ des Wassers. Der Sauerstoff wurde im Jahre 1774 von dem englischen Chemiker Priestley entdeckt und unabhängig davon etwas später von Scheele in Schweden. Als einfacher Körper wurde derselbe zuerst von Lavoisier in Paris erkannt, welcher die Rolle, die der Sauerstoff beim Verbrennungsprocesse spielt, nachwies und den dabei statthabenden chemischen Vorgang erklärte und dadurch den Grund zur heutigen Chemie legte.

Aus der Luft kann man den Sauerstoff nur auf Umwegen rein abscheiden; um ihn darzustellen, benutzt man die Eigenschaft einiger seiner Verbindungen, ihn beim Erhitzen abzugeben. Es wurde schon oben erwähnt, dass das rothe Quecksilberoxid beim Glühen in Sauerstoff und Quecksilber zerfällt und auf diese Weise wurde er zuerst von Priestley erhalten. Die Verbindung, welche man gewöhnlich zur Sauer-

stoffdarstellung anwendet, ist das Kaliumchlorat (chlorsaures Kali), welches 39,14 Gewichtsprocente Sauerstoff ausgiebt. Man bringt das gepulverte Salz in ein dünnes Glaskölbchen, in dessen Hals mittelst eines Korks eine Gasleitungsröhre befestigt ist, deren unteres Ende in das Wasser der pneumatischen Wanne taucht (Fig. 3).

Fig. 3.



Beim Erhitzen mit einer Gaslampe schmilzt das Salz zuerst und entwickelt dann unter Aufschäumen Sauerstoffgas, welches in Blasen durch das Wasser entweicht und in Glasflaschen oder Cylindern, die mit Wasser gefüllt sind und deren Oeffnung unter das Wasser der pneumatischen Wanne taucht, aufgesammelt wird. Mischt man das Kaliumchlorat mit etwas Mangandioxid (Braunstein), so findet die Gasentwickelung schneller und bei niederer Temperatur statt; dieselbe Wirkung bringen Kupferoxid und Eisenoxid hervor; die Oxide erleiden dabei keine Veränderung.

Alle einfachen Stoffe mit Ausnahme von Fluor können mit Sauerstoff verbunden werden; die Verbindungen werden Oxide und der dabei statthabende Vorgang Oxydation genannt; geht die Oxydation eines Körpers rasch vor sich, so tritt gewöhnlich eine Entwickelung von Licht und Wärme ein; es findet Verbrennung statt. Alle brennbaren Körper verbrennen mit erhöhtem Glanze in Sauerstoff, und solche, welche in der Luft oder verdünntem Sauerstoff, nur schwierig verbrennen, wie Eisen, thun es leicht in dem reinen Gas. Ein glimmender Holzspan oder eine Wachskerze mit glühendem Dochte entzünden sich

augenblicklich in diesem Gas; Schwefel brennt darin mit schön blauem Lichte und Phosphor mit einem blendenden Glanze, der dem Sonnenlichte verglichen werden kann. Bringt man in die Flaschen, in welchen diese Versuche angestellt wurden, etwas Wasser und schüttelt, so lösen sich die entstandenen Oxide auf; diese Lösungen besitzen einen sauren Geschmack und haben die Eigenschaft, blaues Lackmuspapier zu röthen; zufolge dieser Eigenschaft gab Lavoisier diesem Elemente den Namen Oxygen (von ὀξύς, sauer, und γεννάω, ich erzeuge), welcher im Deutschen durch Sauerstoff wiedergegeben wurde. Um die Verbrennung von Eisen in Sauerstoff zu zeigen, nimmt man eine dünne Uhrfeder oder ein Bündel dünnen Eisendrahtes, an deren Ende man ein Stückchen Zunder befestigt, dasselbe anzündet und das Eisen in eine mit Sauerstoff gefüllte Flasche hängt; das gebildete Oxid schmilzt durch die Verbrennungswärme und fällt in Tropfen herab.

Zur Sauerstoffdarstellung lassen sich noch viele andere Körper verwenden, wie das bekannte Mineral Braunstein (Mangandioxid); erhitzt man dasselbe in einer eisernen Flasche, in deren Mündung ein Flintenlauf gekittet ist, zum Glühen, so liefert es, wenn es rein ist, 12,4 Proc. dieses Gases. Andere Methoden werden später erwähnt werden bei den betreffenden Verbindungen: Chlorkalk, Schwefelsäure, Bariumdioxid und Kaliumdichromat. Bringt man grüne Pflanzentheile, am besten Blätter von Wasserpflanzen, in eine weisse Glasflasche, füllt dieselbe mit kohlensäurehaltigem Wasser und setzt sie dem Sonnenlichte aus, so sieht man bald kleine Gasbläschen aufsteigen, welche aus reinem Sauerstoff bestehen. Dieser Sauerstoff stammt von dem Kohlendioxid (Kohlensäure) her, einer Verbindung von Kohlenstoff mit Sauerstoff, welche von den Blättern aufgenommen wird; der Kohlenstoff wird von denselben zurückbehalten und Sauerstoff am Lichte ausgeschieden. Dieser Vorgang geht in der lebenden Pflanze fortwährend vor sich, welche das Kohlendioxid aus der Luft aufnimmt, den Kohlenstoff, der ihr als Nahrung dient, zurückbehält und den Sauerstoff wieder ausgiebt. Das in der Luft enthaltene Kohlendioxid stammt von der Verbrennung der kohlenstoffhaltigen Brennmaterialien, der Verwesung organischer Stoffe und dem Athmungsprocess der Thiere ab. Beim Einathmen tritt die Luft in die Lungen, der Sauerstoff wird zurückbehalten und ins Blut übergeführt; die ausgeathmete Luft enthält Kohlendioxid. Die Einwirkung des Sauerstoffs auf den thierischen

Körper ist ein Verbrennungsprocess, wie sich aus folgendem Versuche ergiebt. Bringt man in eine Glasflasche, in welcher man ein Stück Holzkohle oder eine kohlenstoffhaltige Substanz wie Holz oder Wachs in Sauerstoff verbrannt hat, klares Kalkwasser und schüttelt, so trübt sich die Flüssigkeit, indem das Kohlendioxid sich mit Kalk zu einer in Wasser unlöslichen Verbindung vereinigt; genau dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn man durch eine Glasröhre Luft aus den Lungen in Kalkwasser bläst. Der ins Blut aufgenommene Sauerstoff verbindet sich mit einem Theil des Kohlenstoffs des Körpers und durch diese Oxydation wird die thierische Wärme erzeugt, welche höher als die der Umgebung ist. Sobald dieser chemische Vorgang aufhört, tritt der Tod ein, und die Körperwärme sinkt auf die der Luft herab.

Rothes Quecksilberoxid zerfällt beim Erhitzen in seine einfachen Bestandtheile, Quecksilber und Sauerstoff; eine solche Zerlegung einer chemischen Verbindung in ihre Elemente nennt man Analyse. Nimmt man dabei ein bestimmtes Gewicht und ermittelt die Gewichtsmengen der einzelnen Bestandtheile, so hat man eine quantitative Analyse ausgeführt. Der Aufbau einer chemischen Verbindung aus den Elementen wird Synthese genannt. Durch Synthese haben wir gefunden, dass Kupfersulfid aus Kupfer und Schwefel besteht. Durch die quantitative Bestimmung der Zusammensetzung aller chemischen Verbindungen hat sich ergeben, dass jede Verbindung immer genau dieselbe Zusammensetzung hat, dass sie die einfachen Körper, aus denen sie besteht, genau in demselben unveränderlichen Verhältnisse enthält.

Rothes Quecksilberoxid besteht aus:

Sauerstoff . .	15,96	Gewichtstheilen
Quecksilber . .	199,80	„
	215,76	

Aus 215,76 Gewichtstheilen erhält man immer 15,96 Gewichtstheile Sauerstoff und 199,80 Gewichtstheile Quecksilber.

Kaliumchlorat erhält drei einfache Körper in dem folgenden Verhältnisse:

Kalium	39,04	Gewichtstheile
Chlor	35,37	„
Sauerstoff . .	47,88	„
	122,29	

Beim Erhitzen entweicht aller Sauerstoff; 122,29 Gewichtstheile geben 47,88 Gewichtstheile Sauerstoff, und 74,41 Gewichtstheile einer Verbindung von Chlor und Kalium, Kaliumchlorid genannt, bleiben in Form eines weissen Salzes zurück. Man kann hiernach also leicht berechnen, wie viel Quecksilberoxid oder Kaliumchlorat nöthig sind, um eine gewisse Menge von Sauerstoff darzustellen, oder wie viel Sauerstoff von einer bestimmten Menge von Quecksilberoxid oder Kaliumchlorat erhalten werden kann. Bei solchen Berechnungen handelt es sich selten um absolute Genauigkeit; man kann dieselben abkürzen, was gewöhnlich geschieht, indem man die Atomgewichte abrundet und das des Sauerstoffs zu 16, das des Kaliums zu 39, das des Chlors zu 35,4 annimmt u. s. w. Um die Zusammensetzung einer Verbindung auf eine leichte und bequeme Art auszudrücken, ist eine Art von Zeichensprache in die Chemie eingeführt worden; ein jedes Element wird mit einem oder zwei Buchstaben, seinem chemischen Zeichen, bezeichnet; gewöhnlich werden dazu die Anfangsbuchstaben ihrer lateinischen oder griechischen Namen genommen. So ist das Zeichen für Sauerstoff O, für Chlor Cl, für Kalium K, für Quecksilber Hg (Hydrargyrum). Diese Zeichen stehen aber nicht bloss für die Namen der Elemente, sondern ein jedes bedeutet zugleich eine gewisse Zahl (siehe Tabelle der einfachen Stoffe); diese Zahlen drücken die Gewichtsverhältnisse aus, in welchen sich die Elemente mit einander verbinden, und werden deshalb Verbindungsgewichte oder auch Atomgewichte (s. S. 52) genannt. So bedeutet:

Cl . . .	35,37	Gewichtstheile	Chlor
K . . .	39,04	„	Kalium
O . . .	15,96	„	Sauerstoff
Hg . . .	199,8	„	Quecksilber.

Vermittelst der chemischen Zeichen wird also nicht bloss die qualitative, sondern auch die quantitative Zusammensetzung der Verbindungen ausgedrückt. Hg O bedeutet also, dass das rothe Quecksilberoxid in 215,76 Gewichtstheilen 15,96 Gewichtstheile Sauerstoff und 199,8 Gewichtstheile Quecksilber enthält.

Kaliumchlorat besteht aus:

Kalium .	39,04	= K
Chlor . .	35,37	= Cl
Sauerstoff	47,88 = 3 × 15,96	= O_3.

Das Zeichen für Kaliumchlorat ist also $KClO_3$ und bedeutet 122,29 Gewichtstheile desselben.

Sauerstoff ist 15,96 mal schwerer als ein gleiches Volumen Wasserstoff, und nimmt man letzteres Gas, als das leichteste, als Einheit an, so ist das Volumgewicht oder specifische Gewicht des Sauerstoffgases 15,96; die Volumgewichte beider Gase stehen also im Verhältniss ihrer Verbindungsgewichte. Das specifische Gewicht des Sauerstoffs auf Luft als Einheit bezogen ist 1,10563. Ein Liter Sauerstoff wiegt bei 0^0 und bei dem Barometerstand von 760 mm 1,42966 g. Wenn man Sauerstoffgas auf die niedrigste, künstlich erzeugbare Temperatur abkühlt und zugleich einem sehr hohen Druck aussetzt, so verdichtet es sich zu einer Flüssigkeit.

Ozon. Reiner Sauerstoff erleidet eine merkwürdige Veränderung, wenn man elektrische Funken längere Zeit hindurchschlagen lässt; er nimmt einen eigenthümlichen Geruch an und verbindet sich leichter mit anderen Körpern, wirkt also stärker oxidirend. Solchen veränderten Sauerstoff nennt man activen Sauerstoff oder Ozon. Man kann bis jetzt nur einen kleinen Theil einer gegebenen Menge von Sauerstoff in diese Modification umwandeln; und es hat sich dabei gezeigt, dass dabei eine Volumverminderung eintritt. Ozon ist also Sauerstoff in einem verdichteten Zustande; da man die Volumverminderung sowohl als die Menge des gebildeten Ozons bestimmen kann, so ist es auch möglich, das Volumgewicht desselben zu finden; dasselbe ist $1\frac{1}{2}$ mal so gross als das des Sauerstoffs, d. h. 3 Raumtheile Sauerstoff verdichten sich zu 2 Raumtheilen Ozon. Unterwirft man ozonirte Luft bei sehr niedriger Temperatur einem starken Druck, so färbt sie sich erst blau und dann verdichtet sich eine tiefblaue Flüssigkeit, welches reines Ozon zu sein scheint. Ausser seinem eigenthümlichen Geruch lässt sich Ozon leicht nachweisen durch seine Einwirkung auf Kaliumjodid (Jodkalium). Diese Verbindung wird von Sauerstoff nicht verändert, Ozon dagegen oxidirt das Kalium und setzt Jod in Freiheit. Die geringste Menge von freiem Jod kann aber leicht aufgefunden werden, da dasselbe die Eigenschaft hat, mit Stärkemehl eine tiefblaue Verbindung einzugehen. Zur Nachweisung von Ozon bedient man sich Streifen von weissem Fliesspapier, welche man in mit Jodkaliumlösung versetzten dünnen Stärkekleister getaucht hat. Bei geringen Ozonmengen färbt sich das Papier schwach röthlich oder bläulich, bei grösseren tiefblau. Man kann sich

davon leicht überzeugen, wenn man elektrische Funken in der Nähe von solchem Papier überspringen lässt.

Leitet man ozonhaltigen Sauerstoff durch eine erhitzte Glasröhre, so wird das Ozon zerstört und das Gas nimmt sein ursprüngliches Volum wieder an.

Ozon bildet sich nicht nur durch elektrische Entladungen, sondern auch bei der elektrolytischen Zersetzung des Wassers (s. S. 30) und bei vielen langsamen Oxydationsprocessen, z. B., wenn man eine Stange Phosphor in eine mit feuchter Luft gefüllte Flasche hängt. Ferner entsteht es, wenn man Kaliumpermanganat (übermangansaures Kali) mit Schwefelsäure zersetzt und beim raschen Verdunsten grösserer Mengen von Wasser. Es findet sich daher fast immer, wenn auch nur in sehr geringer Menge, in der Luft und macht sich in der Nähe von Gradirhäusern häufig durch seinen Geruch bemerkbar. Um es in der Atmosphäre nachzuweisen, bedient man sich der oben erwähnten Papierstreifen; dabei darf man aber nicht aus der Acht lassen, dass einige andere Gase (wie Chlor und gewisse Oxide des Stickstoffs) ebenfalls Kaliumjodid zersetzen und deshalb das Papier färben, weshalb man auch Papierstreifen, die mit Thalliumoxid getränkt sind, benutzt; die Oxide des Stickstoffs haben darauf keine Einwirkung, während Ozon braunes Thalliumtrioxid bildet.

Wasserstoff oder Hydrogen.

Atomgewicht 1 = H. Volumgewicht 1.

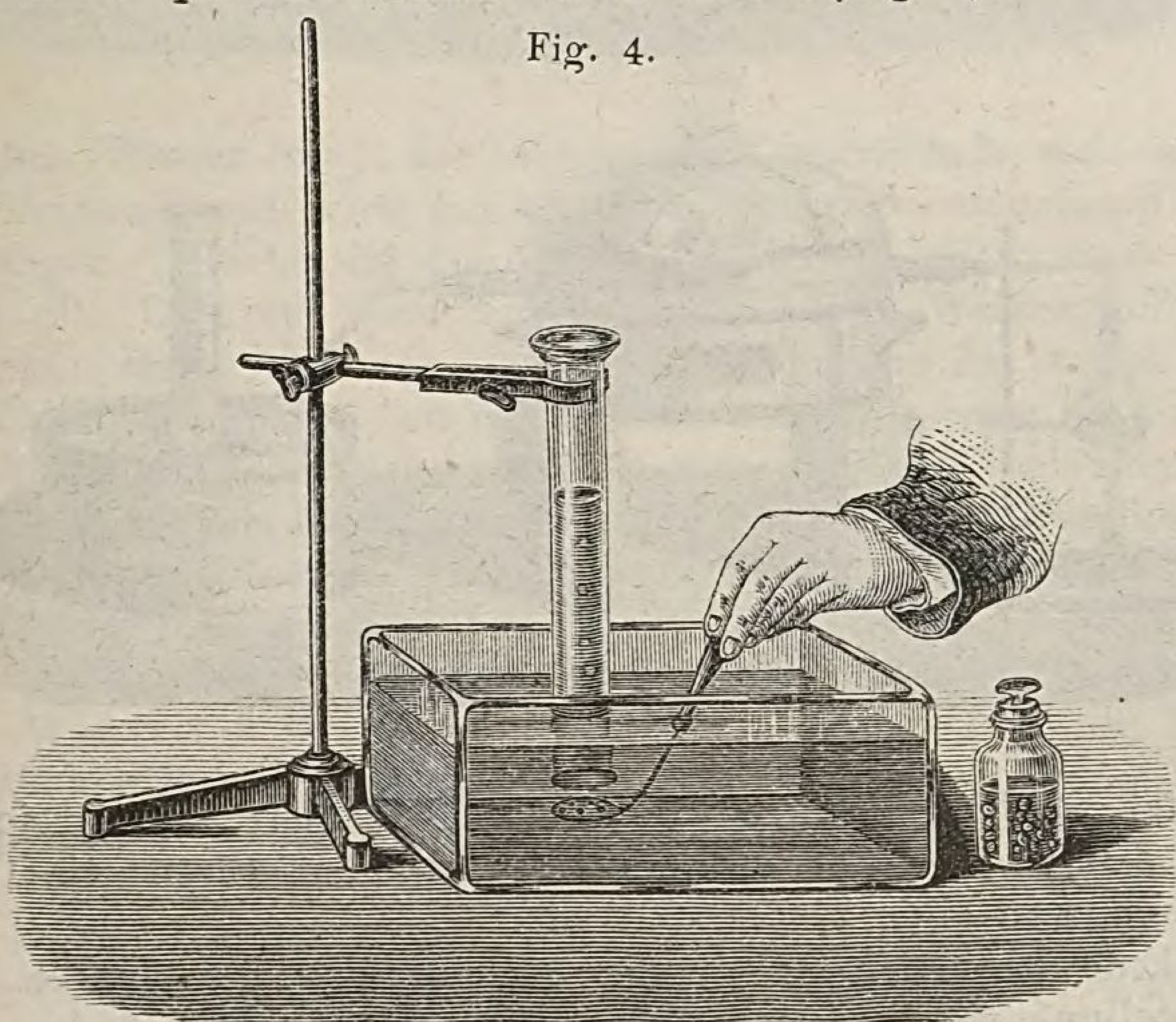
Wasserstoff ist ein farbloses, geruchloses und geschmackloses Gas, welches 14,435 mal leichter als Luft ist; sein specifisches Gewicht auf Luft als Einheit bezogen ist daher 0,06926; aus verschiedenen Gründen ist es bequemer, Wasserstoff als das leichteste Gas als Einheit anzunehmen, um die Gewichte gleicher Raumtheile anderer Gase zu vergleichen. 1 Liter Wasserstoff wiegt bei 0^0 und bei dem Barometerstand von 760 mm 0,089578 g; oder 1 g nimmt unter diesen Umständen den Raum von 11,1636 l ein. Durch sehr hohen Druck und äusserst starke Abkühlung kann er zu einer stahlblauen Flüssigkeit verdichtet werden, welche beim raschen Verdampfen erstarrt.

Wasserstoff findet sich im freien Zustande in kleiner Menge in vulcanischen Gasen; die Hauptmenge auf unserm Planeten jedoch ist mit Sauerstoff verbunden als Wasser vorhanden (*ὕδωρ*, Wasser, *γεννάω*, ich erzeuge); ausserdem bildet der

Wasserstoff einen Hauptbestandtheil der Thiere und Pflanzen. Wasserstoff wurde zuerst im 17. Jahrhundert dargestellt und brennbare Luft genannt; seine Eigenschaften wurden aber erst 1781 von Cavendish genauer untersucht.

Um Wasserstoff aus Wasser darzustellen, benutzt man die Eigenschaft einiger Metalle, welche grosse Neigung haben sich mit Sauerstoff zu verbinden, Wasser zu zersetzen, d. h. den Wasserstoff aus seiner Verbindung mit Sauerstoff zu verdrängen. Die Metalle Kalium und Natrium thun dieses schon bei gewöhnlicher Temperatur. Wirft man ein Stückchen Kalium auf Wasser, so tritt lebhafte Einwirkung ein, Wasserstoff wird frei und entzündet sich durch die bei Zersetzung auftretende Wärme. Um den Wasserstoff, der sich auf die Weise entwickelt, zu sammeln, umfängt man das Kalium oder besser Natrium, das weniger lebhaft wirkt, mit einem löffelförmig gebogenen Drahtnetz und bringt es schnell unter einen mit Wasser gefüllten Cylinder, dessen Oeffnung unter das Wasser der pneumatischen Wanne taucht (Fig. 4).

Fig. 4.



Wasser enthält auf 15,96 Gewichtstheile Sauerstoff 2 Gewichtstheile Wasserstoff, und seine chemische Formel ist daher H_2O; wirkt Kalium oder Natrium darauf ein, so wird die Hälfte des Wasserstoffs in Freiheit gesetzt, und das

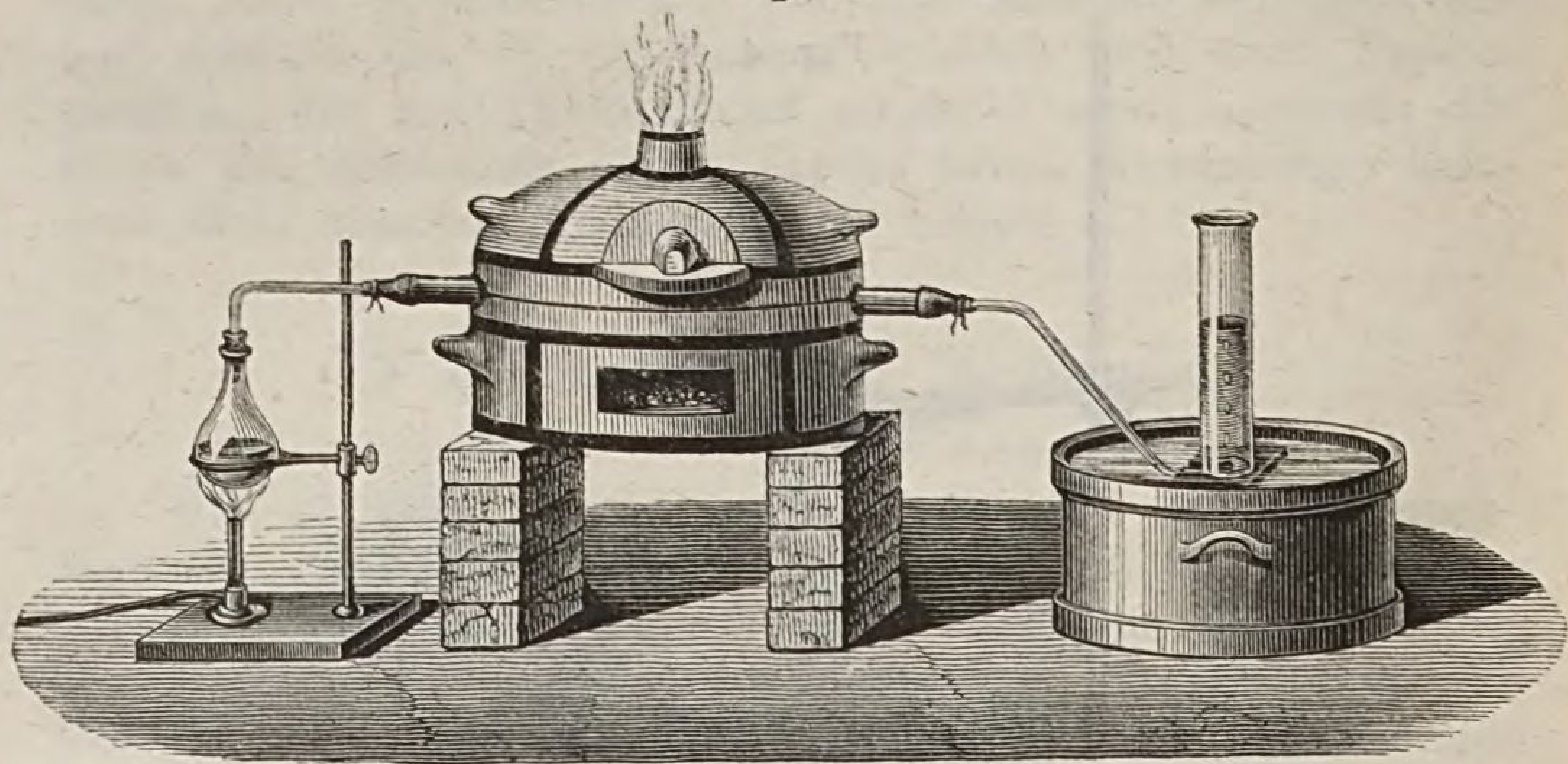
Metall nimmt dessen Stelle ein; einen solchen Vorgang drückt man durch eine chemische Gleichung aus:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O + K = \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\} O + H,$$

d. h. Wasser mit Kalium zusammengebracht giebt Kaliumhydroxid und Wasserstoff. Das gebildete Hydroxid löst sich im Wasser auf; man kann dessen Gegenwart leicht nachweisen durch den eigenthümlichen, ätzenden Geschmack der Lösung, weshalb diese Verbindung den Namen Aetzkali führt, so wie durch die Eigenschaft, von Säuren geröthetes Lackmuspapier wieder zu bläuen.

Andere Metalle wie Zink und Eisen zersetzen Wasser erst bei höherer Temperatur. Den Apparat, welchen man anwendet, um Wasserstoff durch die Einwirkung von rothglühendem Eisen auf Wasser darzustellen, zeigt Fig. 5. Derselbe besteht aus einer eisernen Röhre, z. B. einem Flintenlauf, welche mit Eisendrehspänen gefüllt ist und in einem Ofen zum Glühen

Fig. 5.

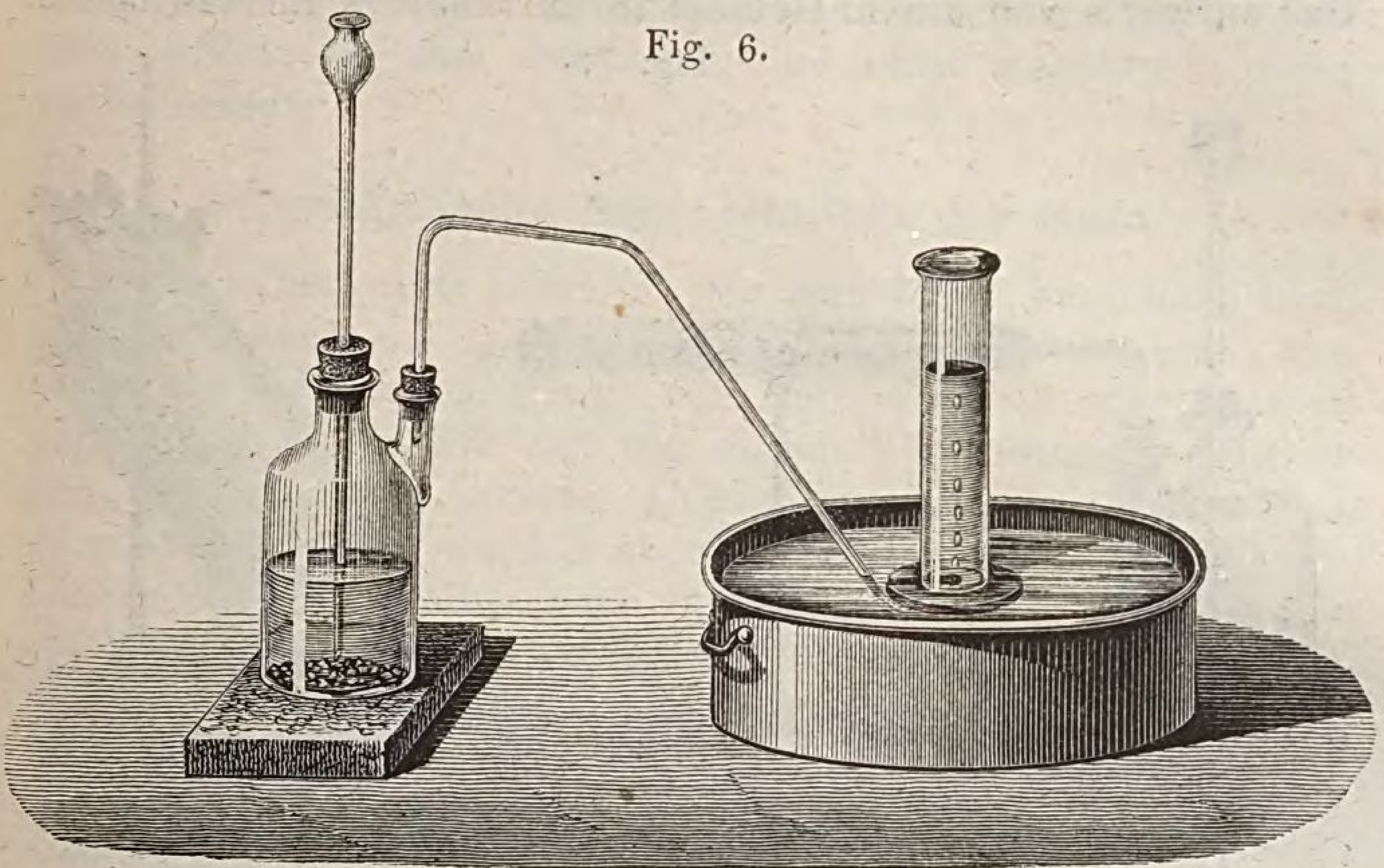


erhitzt wird, und durch welche man Wasserdampf streichen lässt. Der Sauerstoff verbindet sich mit dem Eisen, ein Oxid bildend, und aller Wasserstoff wird frei.

Eine bequemere Methode, welche man gewöhnlich zur Darstellung von Wasserstoff anwendet, beruht darauf, dass die Metalle, welche Wasser bei höherer Temperatur zersetzen, bei gewöhnlicher Temperatur aus gewissen Säuren, wie Schwefelsäure oder Salzsäure, Wasserstoff entbinden. Man bringt granulirtes Zink in eine mit einer Gasleitungsröhre versehene

Flasche und giesst durch die Trichterröhre (Fig. 6) ein kaltes Gemisch von 1 Gewichtstheile Schwefelsäure und 8 Gewichts-

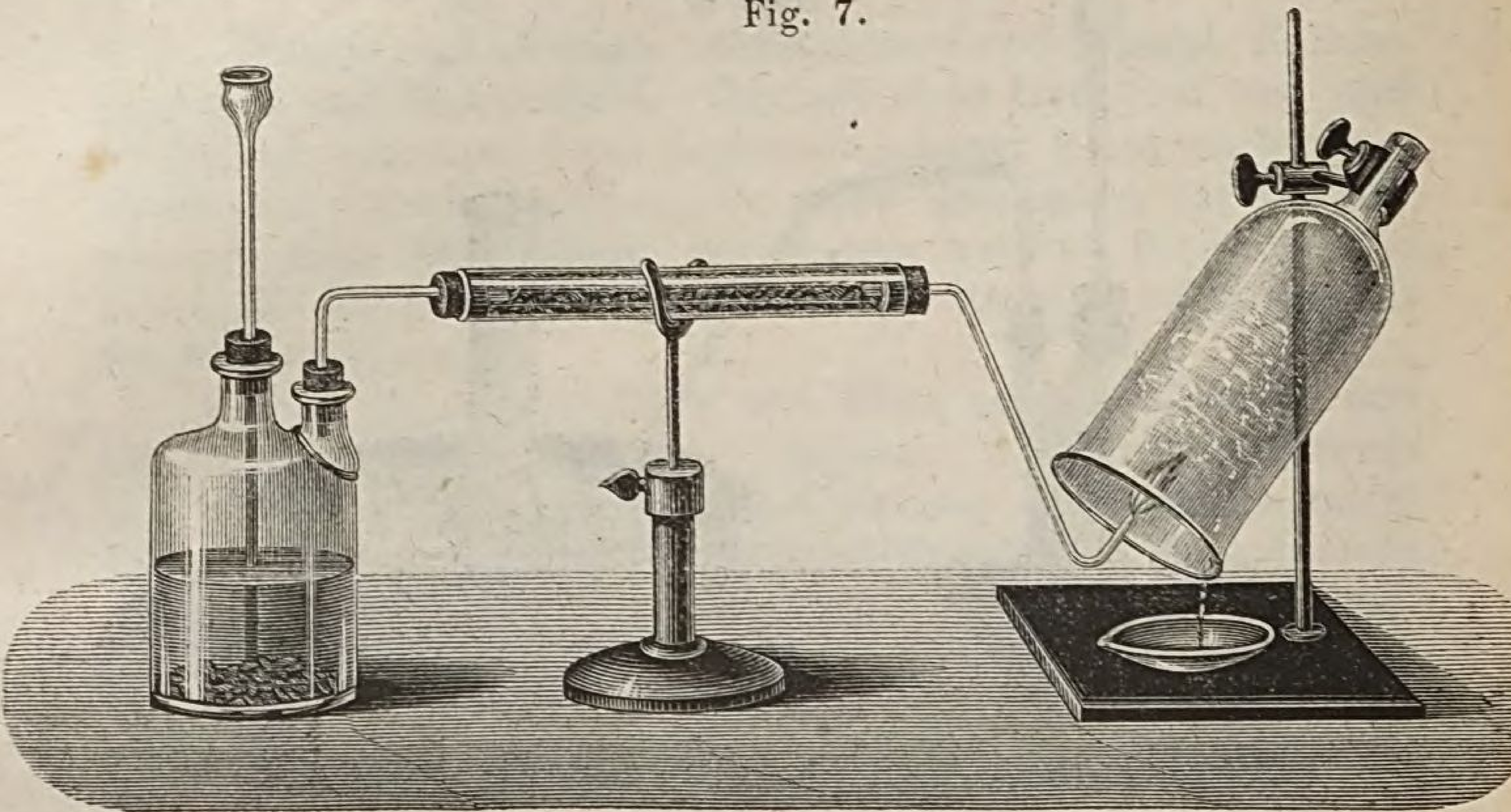
Fig. 6.



theilen Wasser ein; der Wasserstoff entwickelt sich unter Aufbrausen und wird auf dieselbe Weise wie Sauerstoff aufgefangen. Hierbei ist die Vorsicht zu gebrauchen, dass man erst alle Luft aus dem Apparate durch den Wasserstoff verdrängen lässt, ehe man das Gas auffängt, da das zuerst entweichende Gemenge von Wasserstoff und Luft beim Anzünden explodirt. Von der Reinheit kann man sich leicht überzeugen, indem man ein Probirröhrchen damit füllt und dasselbe mit der Oeffnung abwärts einer Flamme nähert; so lange das Gas noch mit Luft gemischt ist, findet eine schwache Explosion statt; dasselbe brennt aber ruhig, sobald alle Luft verdrängt ist. Wasserstoff brennt beim Anzünden an der Luft mit einer bläulichen Flamme, welche nicht leuchtet, aber eine sehr hohe Temperatur besitzt, und wird dabei zu Wasser oxydirt. Man kann dies leicht durch einen Versuch beweisen, wenn man trocknen Wasserstoff aus einer Röhre mit feiner Oeffnung austreten lässt, anzündet und über die Flamme ein trocknes Becherglas oder eine Glasglocke hält (Fig. 7 a. f. S.). Das Gefäss beschlägt sich bald mit Thau, der sich nach und nach in Tropfen ansammelt und an den Wänden herabtropft. Sammelt man diese Tropfen, so kann man sich leicht überzeugen, dass sie reines Wasser sind. Da Wasserstoff 14 mal leichter

als Luft ist, so entweicht er aus einem Gefäss, dessen Mündung nach oben gerichtet ist, sehr schnell und man kann das Gas aufwärts von einem Gefässe in ein anderes fliessen lassen.

Fig. 7.



Bringt man in einen mit Wasserstoff gefüllten Cylinder, dessen Mündung man nach unten hält, eine brennende Kerze, so entzündet sich das Gas an der Oeffnung, wo es mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung kommt; die Kerze aber erlischt im Innern, da Wasserstoff sich unter diesen Umständen nicht mit Kohlenstoff verbindet; dieselbe entzündet sich aber beim Herausnehmen wieder an der Wasserstoffflamme.

Verdampft man die Flüssigkeit in der Flasche, nachdem die Entwickelung von Wasserstoff aufgehört hat, zur Trockne, so bleibt ein weisses Salz zurück, welches Zinksulfat genannt wird. Schwefelsäure ist eine Verbindung von Schwefel, Sauerstoff und Wasserstoff. In Berührung mit Zink entweicht der Wasserstoff, und das Metall tritt an seine Stelle; dieser Austausch wird durch folgende Gleichung deutlich gemacht:

$$H_2SO_4 + Zn = ZnSO_4 + H_2.$$

Schwefelsäure besteht aus			Zinksulfat ist	
Schwefel	31,98	= S	S	= 31,98
Sauerstoff	63,84	= O_4	O_4	= 63,84
Wasserstoff	2,00	= H_2	Zn	= 64,90
	97,82	= SO_4H_2		160,72 = SO_4Zn

64,9 Gewichtstheile Zink erfordern also 97,82 Gewichtstheile Schwefelsäure und geben 2 Gewichtstheile Wasserstoff

und 160,72 Gewichtstheile Zinksulfat. Concentrirte Schwefelsäure wirkt auf Zink nicht ein, weil Zinksulfat darin nicht löslich ist; man muss deshalb Wasser zusetzen, welches das Salz auflöst, so dass das Zink eine reine metallische Oberfläche behält.

Physikalische Eigenschaften der Gase.

Wir haben oben gesehen, wie man leicht berechnen kann, wie viel Sauerstoff oder Wasserstoff dem Gewichte nach man aus einer gegebenen Menge von Kaliumchlorat oder Zink erhalten kann, oder wie viel von diesen Verbindungen erforderlich ist, um eine gewisse Gewichtsmenge eines jener Gase darzustellen. Gase werden aber selten dem Gewichte, sondern fast immer dem Volum nach bestimmt, und ehe wir daher zu den Verbindungen von Sauerstoff und Wasserstoff übergehen, müssen wir die Methoden kennen lernen, wie diese Bestimmung geschieht, und haben zu diesem Zwecke erst einige physikalische Eigenschaften der Gase, deren Kenntniss erforderlich ist, näher zu betrachten.

Ausdehnung der Gase durch Wärme.

Alle Körper dehnen sich beim Erwärmen aus; diese Ausdehnung ist bei gleicher Temperaturerhöhung am geringsten bei festen Körpern, grösser bei Flüssigkeiten, aber für verschiedene Substanzen sehr verschieden; gasförmige Körper dagegen dehnen sich nicht nur am stärksten, sondern alle auch ganz gleichmässig aus. Durch sorgfältige Versuche hat man festgestellt, dass bei einem jeden Gas die Zunahme des Volumens bei der Temperaturerhöhung von 1^0 des 100theiligen Thermometers $\frac{1}{273}$ des Rauminhaltes bei 0^0 ist.

Nimmt also ein Gas bei 0^0 273 Raumtheile ein,
so nimmt es bei 1^0 274 „ „
bei 2^0 275 „ „
bei 3^0 276 „ „
und bei t^0 $273 + t$ „ „

oder ein Raumtheil bei 0^0 wird zu $1^1/_{273}$ oder 1,003665 bei 1^0. Den Bruch $^1/_{273} = 0{,}003665$ nennt man den **Ausdehnungscoëfficienten** der Gase.

Will man also wissen, welchen Raum 1000 CC. Wasserstoff bei 0^0 gemessen einnehmen, wenn die Temperatur auf 20^0

steigt, so hat man sich zu erinnern, dass 273 Raumtheile bei 0^0 zu $273 + 20 = 293$ Raumtheilen bei 20^0 werden, also 1000 CC. bei 0^0 werden bei $20^0 = \frac{1000 \times 293}{273} = 1073{,}2$. Wünscht man dagegen zu finden, welches Volum ein Gas bei 0^0 einnimmt, das bei 20^0 1000 CC. einnahm, so hat man sich zu erinnern, dass wenn ein Gas von 20^0 auf 0^0 abgekühlt wird, das Volumen sich im Verhältniss von 293 : 273 verkleinert oder 1000^0 bei 20^0 werden bei $0^0 = \frac{1000 \times 273}{293}$. Hat man das Volum eines Gases bei 20^0 gemessen und will wissen, was es bei 50^0 ist, so hat man dieses Volum mit $\frac{273 + 50}{273 + 20} = \frac{323}{293}$ zu multipliciren.

Verhalten der Gase zum Druck.

Alle Körper vermindern unter Druck ihr Volum; feste und flüssige Körper thun dies nur in geringem Grade; Gase lassen sich dagegen sehr stark zusammendrücken, und wird der Druck aufgehoben, so nehmen sie ihr ursprüngliches Volum wieder an. Alle Gase vermindern ihr Volumen unter demselben Drucke ganz gleichmässig, und die Beziehungen zwischen Druck und Volum werden durch ein sehr einfaches Gesetz ausgedrückt, das nach den Entdeckern das Boyle'sche oder Mariotte'sche Gesetz genannt wird. Es heisst: das Volum der Gase verhält sich umgekehrt wie der Druck, dem sie ausgesetzt sind.

Hat man also einen Raumtheil eines Gases und vermindert den Druck, dem es ausgesetzt ist, auf die Hälfte, so wird es 2 Raumtheile einnehmen; ist der Druck nur $\frac{1}{3}$, so wird es sich zu 3 Raumtheilen ausdehnen; wird dagegen der Druck verdoppelt, so wird es nur halb so viel Raum einnehmen, bei 3fachem Druck nur $\frac{1}{3}$ u. s. w.

Der Druck, welchen die Atmosphäre auf die Erdoberfläche ausübt, wird durch das Barometer gemessen; derselbe ist am Meeresspiegel im Mittel gleich dem einer Quecksilberschicht von 760 mm Höhe. Der Luftdruck ist aber fortwährenden Schwankungen unterworfen; wird derselbe grösser, so steigt das Quecksilber im Barometer, vermindert er sich, so sinkt die Quecksilbersäule. Alle Gase, welche auf unserm Planeten existiren, sind diesem Drucke unterworfen, und ihre Volumina

vergrössern oder verkleinern sich, dem oben erwähnten Gesetze folgend, im Verhältniss wie der Luftdruck sich vermindert oder vermehrt. Es folgt hieraus, dass wenn man berechnen will, welches Volum Wasserstoff eine bestimmte Menge von Zink liefern kann, man nicht nur die Temperatur, bei der das Gas aufgefangen wird, wissen muss, sondern auch den Luftdruck, bei dem es gemessen wird. Um die Volumina verschiedener Gase vergleichen zu können, muss man dieselben für denselben Druck und dieselbe Temperatur berechnen. Man ist übereingekommen, als Normaltemperatur 0° und als Normaldruck den einer Quecksilbersäule von 760 mm anzunehmen.

Nehmen wir nun an, wir wollten einen Gasometer, welcher 10 l enthält, mit Sauerstoff füllen bei einer Temperatur von 15° und einem Barometerstande von 752 mm, so können wir leicht berechnen, wie viel Kaliumchlorat dazu erforderlich ist; denn wir wissen, dass 122,29 Gewichtstheile Kaliumchlorat 47,88 Gewichtstheile Sauerstoff liefern, und dass 1 l Sauerstoff bei Normaltemperatur und Druck 1,43028 g wiegt. Was ist also das Gewicht von 10 l Sauerstoff bei 15° und unter 752 mm Druck?

10 l bei 0° und 760 mm gemessen, werden bei 15° und 752 mm $= \frac{10 \times 760 \times (273 + 15)}{752 \times 273} = 10{,}661$ l.

Da nun 10 l bei 0° und 760 mm 14,3028 g wiegen, so wiegen 10 l bei 15° und 752 mm $\frac{14{,}3028 \times 10}{10{,}661} = 13{,}416$ g. Um aber diese Menge Sauerstoff darzustellen, braucht man $\frac{122{,}29 \times 13{,}416}{47{,}88}$ $= 34{,}265$ g Kaliumchlorat.

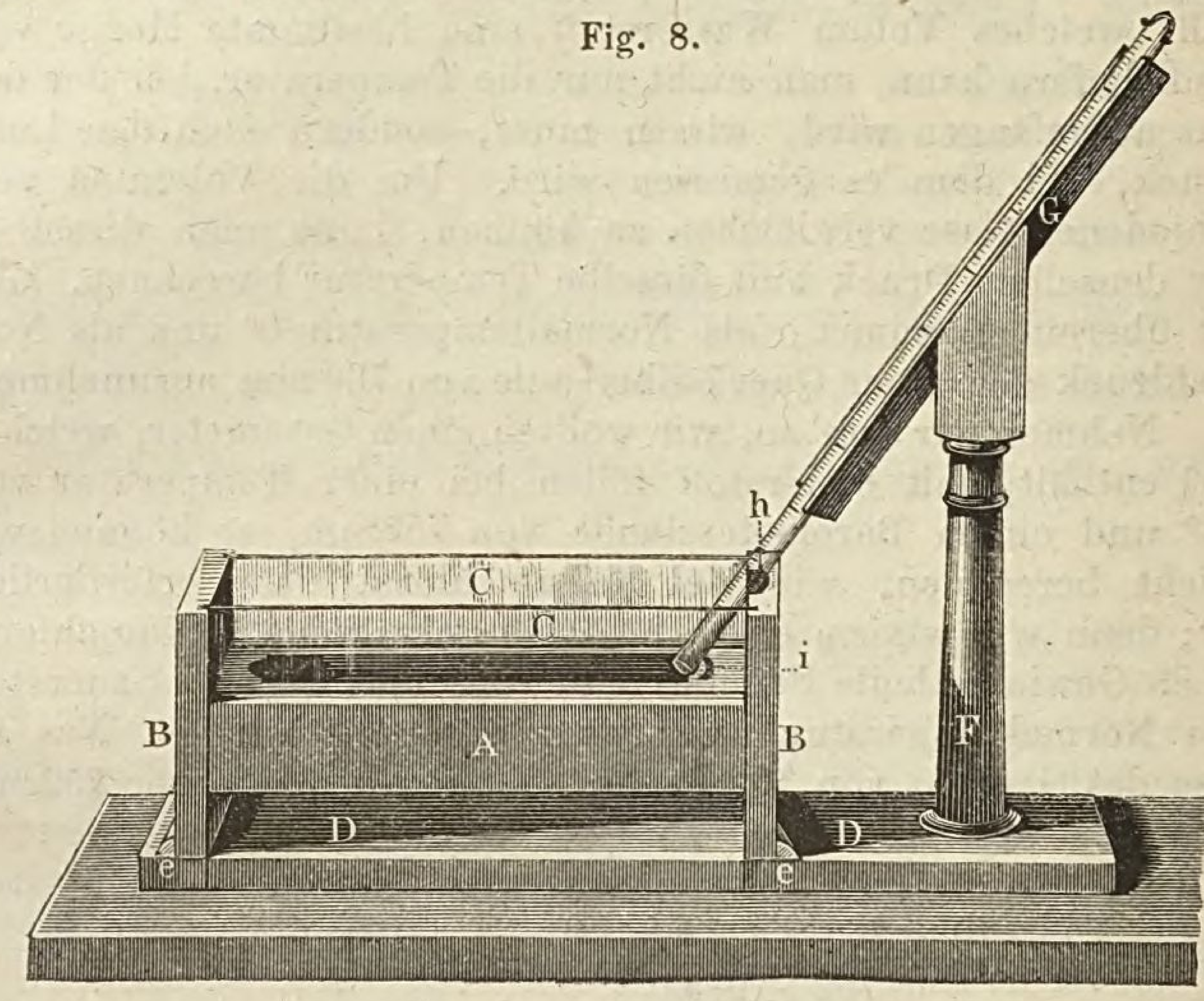
Genau in derselben Weise kann man finden, wie viel Zink und Schwefelsäure erforderlich sind, um einen Luftballon, dessen Rauminhalt 150 cbm beträgt, mit Wasserstoff zu füllen, wenn die Temperatur 11° ist und das Barometer auf 763 mm steht.

Messen der Gase.

Unter den Apparaten, welche man benutzt, um Gase zu messen und deren Zusammensetzung dem Rauminhalt nach zu ermitteln, ist das Eudiometer der wichtigste. Dasselbe besteht aus einer langen Glasröhre, welche an einem Ende zugeschmolzen und mit einer genauen Millimetereintheilung

versehen ist (Fig. 8). Der Rauminhalt, welcher einem jeden Theilstriche entspricht, wird durch Versuche genau ermittelt. Am obern verschlossenen Ende des Rohres sind zwei Platin-

Fig. 8.



drähte eingeschmolzen, welche dazu dienen, um Gasgemische durch den elektrischen Funken entzünden zu können. Zum Gebrauch wird die Röhre mit Quecksilber gefüllt und in einer mit Quecksilber gefüllten Wanne umgekehrt und mittelst eines Halters senkrecht aufgestellt; dann lässt man das Gas, das analysirt oder gemessen werden soll, vermittelst einer Gasleitungsröhre eintreten. Durch Ablesung an der Scala erfährt man, welches Volum dasselbe einnimmt, und man hat nun den Druck und die Temperatur zu bestimmen, um zu finden, welchen Raum es bei 0° und einem Druck von 760 mm einnehmen würde. Die Temperatur wird durch ein genaues Thermometer bestimmt, das in der Nähe des Instrumentes aufgehängt ist, und man liest nicht eher ab, bis dasselbe längere Zeit einen constanten Stand eingenommen hat; um den Druck zu bestimmen, unter welchem das Gas sich befindet, ist erforderlich, den Barometerstand und die Höhe der Quecksilbersäule im Rohre über dem Quecksilberspiegel in der Wanne abzulesen. Alle Ablesungen geschehen in einiger Entfernung

mittelst eines Fernrohrs, um den Einfluss der Körperwärme so viel als möglich zu vermeiden. Nimmt z. B. ein Gas im Eudiometer 50 Raumtheile ein und ist die Temperatur 10°, der Barometerstand 750 mm und die Höhe der Quecksilbersäule in der Röhre 430 mm, so ist der Druck, unter dem das Gas sich befindet, 750 — 430 = 320 mm Quecksilberhöhe und das Volum bei Normaldruck und Normaltemperatur daher:

$$\frac{50 \times 320 \times 273}{760 \times (273 + 10)} = 20{,}31 \text{ Raumtheile.}$$

Nicht bloss Körper, welche bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sind, folgen den oben erwähnten Gesetzen, sondern alle Stoffe, welche sich in Gase oder Dämpfe verwandeln lassen, sind in diesem Zustande diesen Gesetzen unterworfen, so lange Druck und Temperatur nicht zu nahe dem Punkte kommen, wo sie den tropfbarflüssigen Zustand annehmen. Näheres darüber wird bei den betreffenden Körpern erwähnt werden.

Diffusion der Gase.

Bringt man zwei oder mehrere Gase, welche sich nicht chemisch verbinden, zusammen, so mischen sie sich nach kurzer Zeit vollständig mit einander. Leitet man z. B. Kohlendioxid, welches nahezu 22 mal schwerer als Wasserstoff ist, auf den Boden eines Gefässes, das mit Wasserstoff gefüllt ist, so wird nach einiger Zeit eine innige Mischung der beiden Gase eingetreten sein und ein bestimmter Raumtheil aus dem obern Theile des Gefässes genau so viel Kohlendioxid enthalten, als ein gleiches Volum am Boden desselben; diese Eigenschaft bezeichnet man mit Diffusion der Gase. Verschiedene Gase diffundiren mit verschiedener Schnelligkeit; so entweichen aus einem Gefässe, welches mit Sauerstoff gefüllt und mit der Oeffnung nach oben gerichtet ist, 94,5 Proc. dieses Gases in derselben Zeit, als aus einem mit Kohlendioxid gefüllten 47 Proc. entweichen.

Zu Untersuchungen über Diffusion benutzt man Glasröhren, deren eines Ende mit einer dünnen Platte verschlossen ist, die aus einem sehr feinporigen Material besteht; am besten eignen sich hierzu Gyps- oder Graphitplatten. Füllt man eine solche Röhre mit Wasserstoff, wobei man auf die Graphitplatte eine genau darauf geschliffene Glasplatte deckt, um das Entweichen des Gases zu verhindern, bringt dann das offene Ende der Röhre unter Wasser und nimmt dann die

Glasplatte weg, so fängt das Wasser in der Röhre an zu steigen, als ob ein luftleerer Raum entstanden wäre, indem der Wasserstoff schneller in die äussere Luft diffundirt, als dieselbe durch die poröse Platte eindringen kann. Untersucht man das in der Röhre befindliche Gas, wenn das Wasser nicht weiter steigt, so findet man, dass es nur aus Luft besteht.

Die Schnelligkeit, mit welcher ein Gas diffundirt, hängt von seinem specifischen Gewichte ab und folgt einem bestimmten Gesetze, welches heisst: die Schnelligkeit der Diffusion verhält sich umgekehrt wie die Quadratwurzeln der Volumgewichte.

So entweichen durch die Scheidewand beinahe 4 Raumtheile Wasserstoff in derselben Zeit als 1 Raumtheil Sauerstoff, indem das letztere Gas 15,96mal schwerer als das erstere ist.

Diese Eigenschaft der Gase ist von der grössten Wichtigkeit, da durch dieselbe hauptsächlich die Luft in grossen Städten und Wohngebäuden immer erneuert und rein gehalten wird.

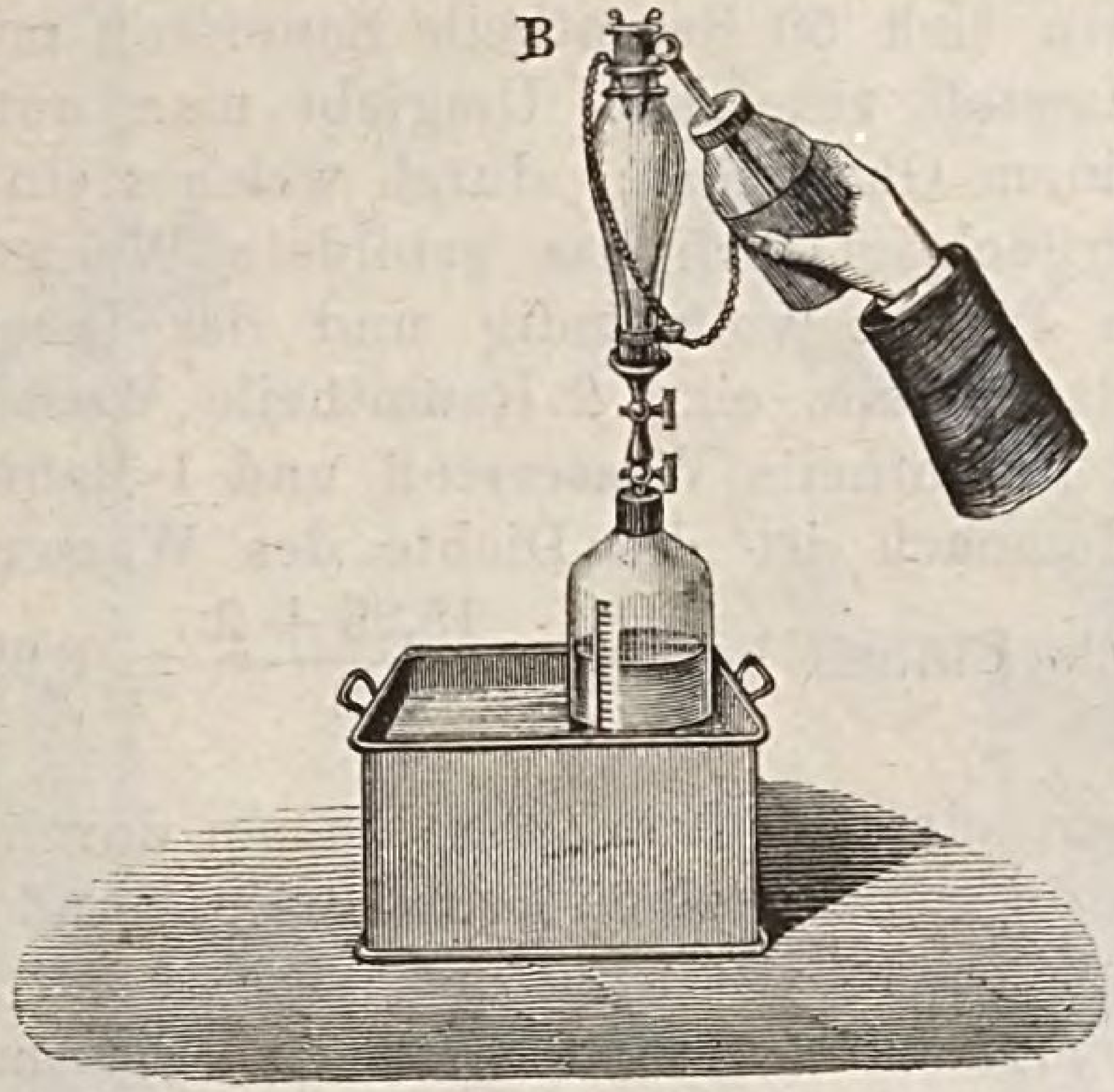
Oxide des Wasserstoffs.

Wasserstoffoxid oder Wasser H_2O. Moleculargewicht 17,96. Volumgewicht 8,98. Wasserstoffdioxid H_2O_2. Moleculargewicht 33,92.

Wasser oder Wasserstoffoxid, H_2O, bildet sich durch directe Verbindung der beiden Elemente, wenn Wasserstoff in Luft oder Sauerstoff brennt. Cavendish bewies 1781, dass dabei genau 2 Raumtheile Wasserstoff 1 Raumtheil Sauerstoff erfordern. Den Apparat, den er dazu anwandte, zeigt in etwas vervollkommneter Gestalt Fig. 9. In der mit einer Theilung versehenen Glasglocke brachte er 2 Raumtheile Wasserstoff mit 1 Raumtheil Sauerstoff zusammen und liess dieses Gemisch durch Oeffnen der Hähne in das obere starkwandige Glasgefäss steigen, welches vorher luftleer gepumpt und dann gewogen worden war. Vermittelst zweier in dieses Gefäss eingeschmolzenen Platindrähte liess er einen elektrischen Funken durchschlagen; die Gase verbanden sich unter Explosion, und die Wände des Gefässes beschlugen sich mit Thautropfen. Beim Wiederwägen zeigte sich, dass das Gewicht sich nicht geändert hatte, und wurden die Hähne unter Wasser geöffnet, so füllte sich das Gefäss ganz damit an, zum Zeichen, dass die Gase sich vollständig verbunden hatten. Hiermit

ist also bewiesen, dass durch Vereinigung von 1 Raumtheil Sauerstoff mit 2 Raumtheilen Wasserstoff ein dem Gewicht der angewandten Gase gleiches Gewicht Wasser gebildet worden ist.

Fig. 9.



Seit dieser Zeit hat man die Zusammensetzung des Wassers durch bessere Methoden vielfach wieder bestimmt und die Resultate Cavendish's bestätigt. Die schärfste Methode ist eine Abänderung der von Cavendish benutzten und beruht auf Anwendung des Eudiometers. Nachdem dasselbe mit Quecksilber gefüllt ist, leitet man Wasserstoff ein und bestimmt dessen Volum genau mit Befolgung aller früher erwähnten Vorsichtsmaassregeln. Nehmen wir an, es seien 100 Raumtheile. Man bringt dann Sauerstoff hinzu und bestimmt dessen Volum; es seien 75 Raumtheile. Die Röhre darf bei diesem Versuche höchstens bis zur Hälfte mit dem Gasgemenge gefüllt sein, da bei der Vereinigung der Gase eine starke Wärmeentwickelung stattfindet und die Gase sich bedeutend ausdehnen. Man presst dann das offene Ende des Eudiometers gegen eine Kautschukplatte, welche sich unter dem Quecksilber in der Wanne befindet, und lässt dann vermittelst der Platindrähte einen elektrischen Funken durch das Gasgemisch schlagen; eine schnelle Verbrennung findet statt, und die kalten Röhrenwände beschlagen sich mit Thau von gebildetem Wasser, welches nur etwa $1/_{2000}$ des Raumes einnimmt, welchen die Gase vor der Verbrennung einnahmen.

Das Quecksilber im Eudiometer steigt deshalb, sobald die Kautschukplatte von der Oeffnung entfernt wird. Man bestimmt nun genau das Volum des zurückgebliebenen Gases und wird bei unserm Versuche finden, dass es 25 Raumtheile beträgt und, was leicht nachzuweisen, reiner Sauerstoff ist. Folglich haben sich 50 Raumtheile Sauerstoff mit 100 Raumtheilen Wasserstoff vereinigt. Umgiebt man nun das Eudiometer mit einem Glasgefässe, durch welches ein Dampfstrom bläst, so verflüchtigt sich das gebildete Wasser unter dem verminderten Drucke vollständig und der Dampf desselben nimmt 100 Raumtheile ein. 2 Raumtheile Wasserdampf enthalten also 2 Raumtheile Wasserstoff und 1 Raumtheil Sauerstoff, und demnach ist die Dichte des Wasserdampfes auf Wasserstoff als Einheit bezogen $\frac{15,96 + 2}{2} = 8,98.$

Leitet man einen galvanischen Strom durch Wasser, so wird dasselbe in seine Bestandtheile zerlegt, und es lässt sich hierdurch die Zusammensetzung des Wassers auf analytischem Wege klar demonstriren. Man benutzt zu diesem Zwecke ein Glasgefäss (Fig. 10), welches man mit Wasser füllt, zu dem man etwas Schwefelsäure gefügt hat, um es zu einem bessern Leiter der Elektricität zu machen. Der Boden des Gefässes besteht aus einem Kautschukstopfen, durch welchen zwei Platindrähte gehen, die mit zwei kleinen Platinplatten verbunden sind; über ein jedes dieser Platinbleche stülpt man eine mit Wasser gefüllte Probirröhre von gleichem Durchmesser und Rauminhalt und bringt die Platindrähte mit den Polen einer 4zelligen Bunsen'schen Batterie in Verbindung. Gasentwickelung tritt ein, und zwar entwickelt sich an der mit dem Zink verbundenen Platte doppelt so viel Gas, welches aus reinem Wasserstoff besteht, als an der, welche mit der Kohle in Verbindung steht, wo Sauerstoff frei wird. Lässt man die elektrolytische Zersetzung des Wassers in einem mit einer Gasleitungsröhre versehenen Gefässe vor sich gehen, so kann man das Gemenge der beiden Gase auffangen. Dasselbe explodirt mit einem brennenden Körper in Berührung gebracht mit grosser Heftigkeit; um dies auf ungefährliche Weise zu zeigen, bedient man sich am besten der sogenannten Sodawasserflaschen, welche man mit dem Knallgase, wie dieses Gemisch genannt wird, füllt und dasselbe anzündet, wobei ein Knall wie ein starker Pistolenschuss entsteht, weil der gebil-

dete Wasserdampf durch die starke, bei der Verbrennung erzeugte Hitze plötzlich und gewaltsam ausgedehnt wird.

Chemisch reines Knallgas wird häufig bei Gasanalysen benutzt; zu seiner Darstellung wendet man einen Zersetzungsapparat an, wie Fig. 11 zeigt.

Fig. 10.

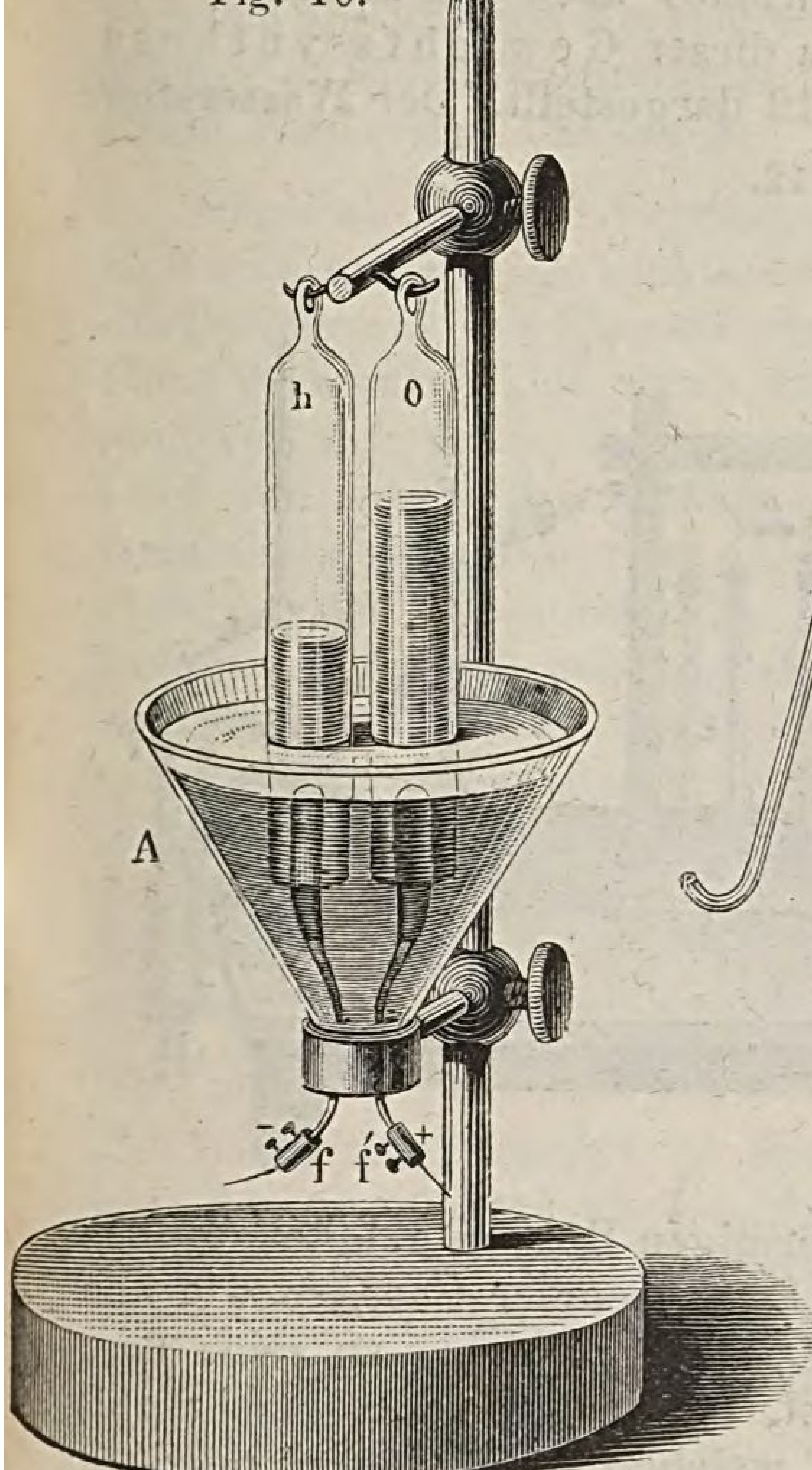
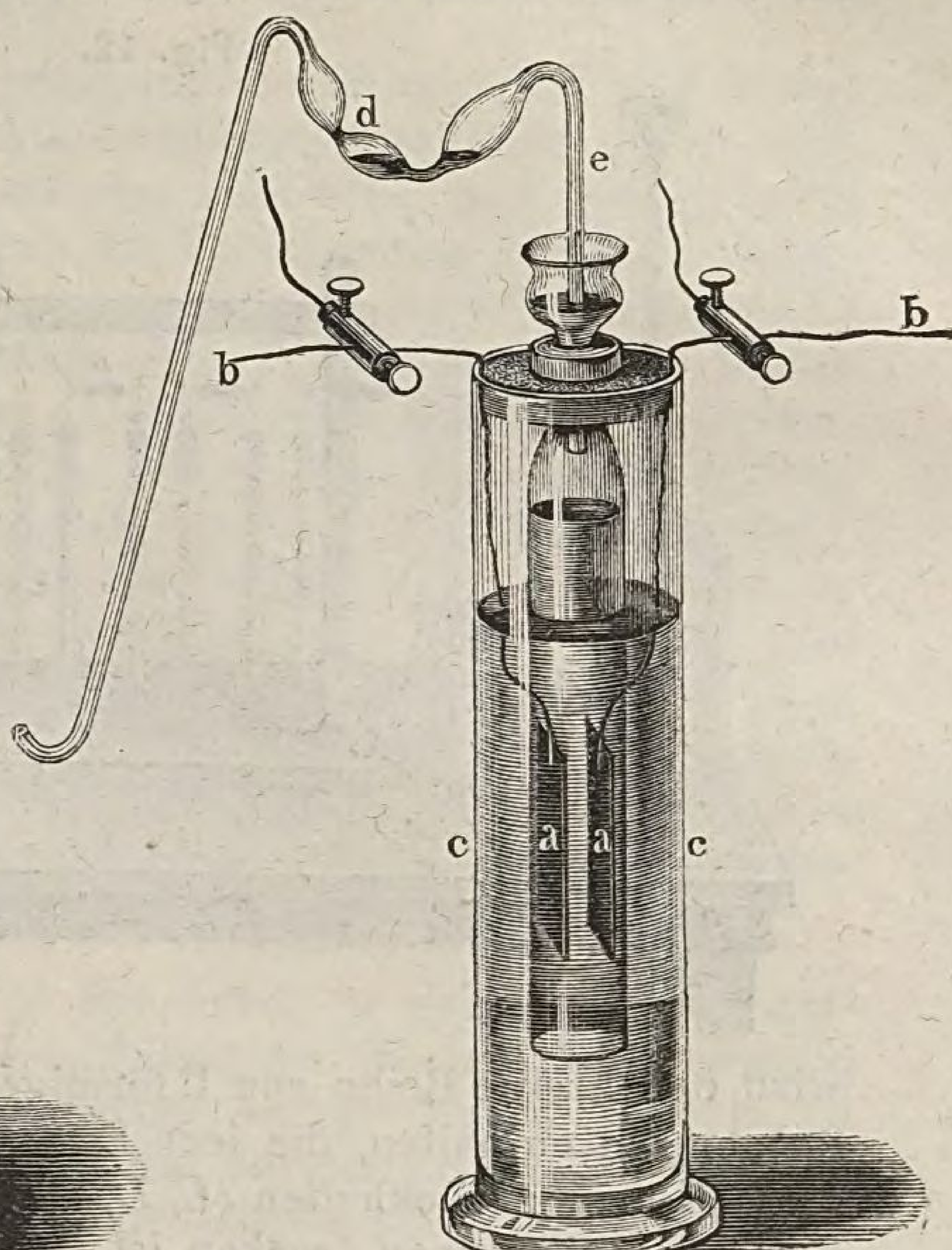


Fig. 11.

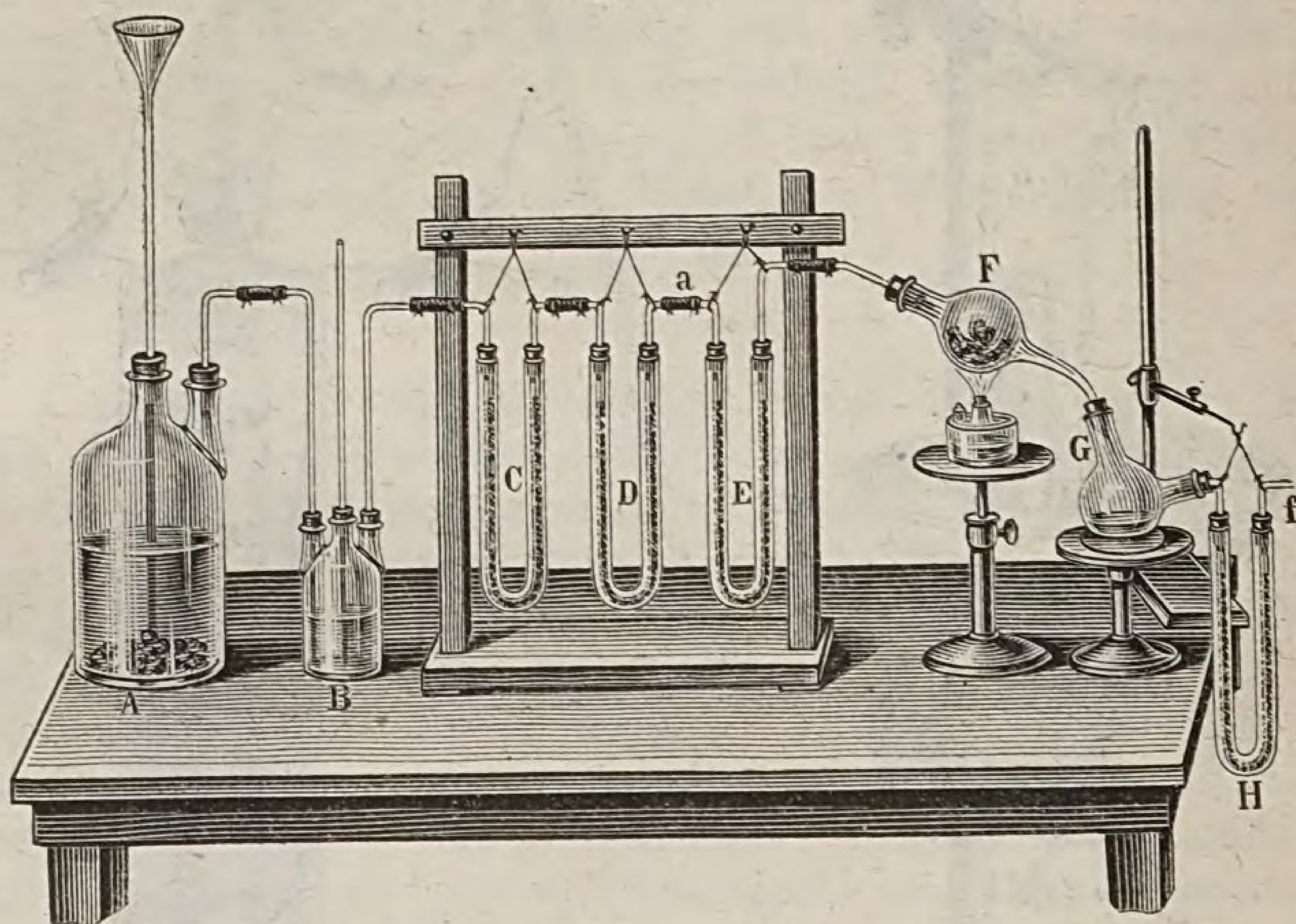


Da Sauerstoff 15,96 mal schwerer als Wasserstoff ist und beide sich im Raumverhältniss von 1 zu 2 verbinden, so ergiebt sich, dass 15,96 Gewichtstheile Sauerstoff sich mit 2 Gewichtstheilen Wasserstoff zu Wasser vereinigen.

Diese Verhältnisse sind aber auch direct durch genaue Gewichtsbestimmungen festgestellt worden; man hat dabei von der Eigenschaft des Kupferoxids Gebrauch gemacht, dass dasselbe beim Glühen für sich keinen Sauerstoff abgiebt, aber in Berührung mit Wasserstoff unter Bildung von Wasser zu

metallischem Kupfer reducirt wird. Nimmt man nun eine bestimmte Gewichtsmenge dieses Oxids, erhitzt dasselbe und leitet Wasserstoff darüber, sammelt das erzeugte Wasser auf, wägt dasselbe, so wie das zurückbleibende Gemisch von Kupfer und Kupferoxid, so hat man alle Daten, um die Zusammensetzung des Wassers dem Gewichte nach zu finden. Der Apparat, welcher ursprünglich zu dieser Gewichtssynthese des Wassers diente, ist in Fig. 12 dargestellt. Der Wasserstoff

Fig. 12.



wird durch eine Reihe von U förmigen Röhren geleitet, welche Substanzen enthalten, die jede Spur fremder Gase, so wie alle Feuchtigkeit zurückhalten (*C*, *D*, *E*). Um sicher zu sein, dass das Gas vollkommen trocken ist, ist die Röhre *E* angebracht, welche einen Körper enthält, welcher Wasserdampf begierig absorbirt; diese Röhre wird vor und nach dem Versuche gewogen und, wenn das Gewicht unverändert geblieben, ist man sicher, dass das Gas keine Spur von Feuchtigkeit mehr enthielt. Das vollkommen reine Gas kommt in der Glaskugel *F* mit erhitztem reinem Kupferoxid zusammen und der Wasserdampf, welcher sich bildet, sammelt sich in der Kugel *G* als Wasser an; jede Spur von Feuchtigkeit, welche sich nicht darin verdichten sollte, wird in der Röhre *H*, die mit in Schwefelsäure getränktem Bimsstein gefüllt ist, zurückgehalten.

Jeder einzelne Theil des Apparates wird vor und nach dem Versuche sorgfältig gewogen; der Gewichtsunterschied von *F* giebt das Gewicht des Sauerstoffs, welcher in dem gebildeten Wasser enthalten ist, dessen Menge man durch die Gewichtszunahme von *G* und *H* erfährt. Eine Reihe von mit grosser Sorgfalt angestellten Versuchen ergab, dass 100 Gewichtstheile Wasser 88,864 Gewichtstheile Sauerstoff und 11,136 Gewichtstheile Wasserstoff enthalten.

Obgleich bei der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff eine nur geringe Lichtentwickelung stattfindet, so ist doch die Temperatur der Flamme eine sehr hohe, und noch grössere Hitze wird entwickelt, wenn die Verbrennung in reinem Sauerstoff vor sich geht. In dem sogenannten Knallgasgebläse wird von dieser Eigenschaft Gebrauch gemacht. Die beiden Gase sind getrennt in zwei grossen Kautschuksäcken oder Gasometern enthalten und werden erst an dem Punkte, wo die Verbrennung vor sich geht, in Berührung gebracht; die Temperatur der dadurch erzeugten Flamme ist so hoch, dass die am schwersten schmelzbaren Metalle, wie Platin, darin zum Schmelzen gebracht werden; Eisendraht verbrennt darin unter prächtigem Funkensprühen; ein Stück Kreide wird zur stärksten Weissgluth erhitzt und strahlt ein höchst intensives Licht aus, welches man zu Signalen und zu künstlicher Beleuchtung benutzt (Drummond's Kalklicht).

Das Wasser kommt in der Natur in den drei Aggregatzuständen vor, starr als Eis, flüssig als Wasser und gasförmig als Wasserdampf. Die Temperatur, bei der Wasser gefriert, ist eine constante und genau dieselbe, bei der Eis wieder schmilzt; dieselbe ist der 0-Punkt des 100theiligen Thermometers. Ueber 0^0 kann Eis nicht existiren, obwohl man unter gewissen Umständen Wasser unter 0^0 abkühlen kann, ohne dass dasselbe gefriert. Wenn Wasser aus dem starren in den flüssigen Zustand übergeht, findet eine Volumverminderung statt, und wenn Wasser gefriert, eine plötzliche Ausdehnung. 1 Raumtheil Wasser von 0^0 giebt 1,099 Raumtheile Eis von derselben Temperatur. Die fast unwiderstehliche Kraft, welche diese Ausdehnung ausübt, zeigt sich im Winter in dem Zerklüften der Felsen; Wasser dringt in deren Spalten und Zwischenräume ein und erweitert dieselben beim Gefrieren, und durch Wiederholung dieses Vorganges zerfallen grosse Felsmassen nach und nach in kleine Bruchstücke. Bomben, welche man mit Wasser füllt und mit

einer genau passenden Schraube verschliesst, bersten, wenn man sie einer Temperatur unter 0° aussetzt.

Wenn Wasser aus dem starren in den flüssigen Zustand übergeht, findet neben Volumverminderung noch eine andere, merkwürdige Erscheinung statt, nämlich ein Verschwinden von Wärme. Dieselbe wird gebunden oder latent, wie der folgende Versuch klar macht. Mischt man 1 kg Wasser von 0° und 1 kg Wasser von 79°, so erhält man 2 kg Wasser von 39,5° oder der mittleren Temperatur; bringt man dagegen 1 kg Schnee von 0° zu 1 kg Wasser von 79°, so schmilzt er und man erhält 2 kg Wasser, deren Temperatur genau 0° ist. Die Wärmemenge, welche in dem warmen Wasser enthalten war, ist für das Gefühl vollständig verschwunden; sie hat dazu gedient, das Eis zu schmelzen, das Wasser aus dem starren in den flüssigen Zustand überzuführen. Um Eis von 0° in Wasser von derselben Temperatur zu verwandeln, ist also eine bestimmte Menge von Wärme erforderlich; eine Menge, die hinreicht, dasselbe Gewicht Wasser von 0° auf 79° zu erwärmen, wird latent oder gebunden. Man sagt daher, die latente Wärme des Wassers ist gleich 79 Wärmeeinheiten, und versteht unter 1 Wärmeeinheit die Wärmemenge, welche nöthig ist, 1 Gewichtseinheit Wasser um 1° zu erwärmen. Wenn Wasser wieder gefriert, so wird die gebundene Wärme wieder frei; setzt man dasselbe einer Temperatur unter 0° aus, so bleibt doch die Temperatur, so lange noch flüssiges Wasser vorhanden ist, constant auf 0°.

Dieses Verschwinden von Wärme beim Schmelzen und Wiederfreiwerden beim Gefrieren findet bei allen Substanzen statt, die aus dem festen in den flüssigen oder aus dem flüssigen wieder in den festen Zustand übergehen und lässt sich leicht durch den Versuch zeigen. Schmilzt man krystallisirtes, essigsaures Natron mit wenig Wasser in einem Kölbchen bei möglichst gelinder Wärme zusammen und lässt an einem ruhigen Platz erkalten, so bleibt die Lösung lange flüssig; wirft man aber dann einen Krystall desselben Salzes hinein, so wird sie plötzlich fest, indem das Salz auskrystallisirt, und erwärmt sich dabei bedeutend, was man schon durch das Gefühl wahrnehmen kann, besser durch ein Thermometer, das in die kalte Lösung taucht, und das im Augenblick des Erstarrens plötzlich steigt. Aehnlich kann man unter gewissen Vorsichtsmaassregeln Wasser unter 0° abkühlen, ohne dass es gefriert, beim Schütteln ver-

wandelt es sich plötzlich durch die ganze Masse in Eis, wobei die Temperatur auf 0° steigt.

Wird Wasser von 0° auf + 4° erwärmt, so findet eine Volumverminderung statt, und dasselbe dehnt sich wieder aus bei Abkühlung auf 0°. Wasser hat also ein Maximum der Dichte bei 4°; d. h. ein bestimmter Raumtheil Wasser wiegt bei 4° mehr als bei irgend einer anderen Temperatur. Ueber 4° dagegen ist die durch Wärme erzeugte Ausdehnung eine normale. Diese merkwürdige Ausnahme vom Gesetze der Ausdehnung, so gering auch dieselbe ist (1 Raumtheil Wasser von 4° wird 1,00012 Raumtheil bei 0°), übt einen höchst bedeutenden Einfluss auf den Haushalt der Natur aus; ohne diese anscheinend unwichtige Eigenschaft des Wassers würde Europa ein arktisches Klima haben und so unbewohnbar sein wie die Melville-Insel. Um dies deutlicher zu machen und zu zeigen, was der Zustand der Dinge wäre, wenn Wasser sich normal ausdehnte, kann man den folgenden Versuch anstellen. In einen grossen Cylinder mit Wasser, dessen Temperatur etwas über 4° ist, bringt man zwei Thermometer, eines am Boden und das andere etwas unter der Oberfläche des Wassers an; stellt denselben an einen Platz, dessen Temperatur unter dem Gefrierpunkte liegt und beobachtet die beiden Thermometer. Im Anfange zeigt das obere eine höhere Temperatur als das untere, bis sie beide 4° anzeigen, von diesem Augenblicke an bleibt das untere constant auf 4°; das obere aber sinkt allmälig bis zum Gefrierpunkte und eine Eiskruste bildet sich. Ist das angewandte Gefäss nicht zu klein, so wird das untere Thermometer noch auf 4° zeigen, wenn die Oberfläche des Wassers mit einer dicken Schicht von Eis bedeckt ist. Genau dasselbe findet beim Gefrieren der Flüsse und Landseen statt; die Oberfläche derselben wird namentlich durch kalte Winde abgekühlt, und die erkaltete Schicht wird schwerer und sinkt, während wärmeres, leichteres Wasser zur Oberfläche kommt, bis nach und nach die Temperatur der ganzen Wassermasse auf 4° gesunken ist. Von jetzt an wird das Wasser an der Oberfläche bei fernerer Abkühlung leichter und behält seinen Platz; die Eisbildung kann also nur an der Oberfläche vor sich gehen, während wenn die Dichte des Wassers bis 0° fortwährend zunähme, die ganze Wassermasse zum Gefrierpunkt abgekühlt und vollständig in Eis verwandelt würde. Unsere Flüsse und Seen würden bis auf den Boden gefrieren; die Sommerwärme würde nicht hinreichen, diese Eismassen aufzuthauen, und das Klima Europas würde

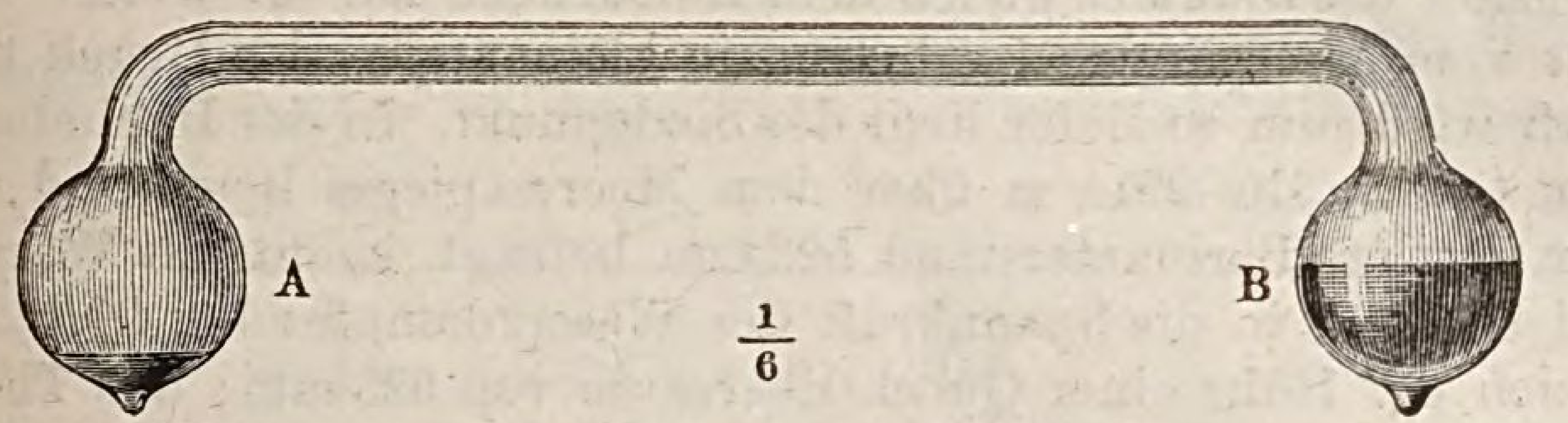
dem der Polarregion ähnlich. Wasser, welches Salze in Lösung hält, gefriert bei einer Temperatur, die unter 0° liegt; und hat es sein Maximum der Dichte bei einer andern Temperatur als 4°; so liegt dieselbe beim Meerwasser unter 0°; aber die grosse Wassermasse des Oceans wird nie bis zum Gefrierpunkt abgekühlt; ebenso frieren die grösseren, tiefen Landseen Europas nie zu, weil die Temperatur der ganzen Wassermasse niemals unter 4° sinkt.

Bei einer Temperatur über 100° kann Wasser unter dem normalen Druck von 760 mm nur in Gasgestalt, als Wasserdampf, existiren. Erhitzt man Wasser, so fängt es an zu kochen, sobald die Temperatur auf 100° gestiegen ist. Das Kochen besteht darin, dass sich Blasen von Wassergas oder Dampf am erhitzten Boden des Gefässes entwickeln; man sieht dies deutlich, wenn man Wasser in einem Glaskolben über einer Gaslampe erhitzt. Wenn Wasser aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand übergeht, so wird eine bedeutende Menge von Wärme latent; die Temperatur des Dampfes ist genau dieselbe als die des kochenden Wassers, indem die zugeführte Wärme nur dazu dient, die Flüssigkeit in Gas zu verwandeln. Die Wärmemenge, welche im Wasserdampf latent enthalten ist, kann annähernd dadurch bestimmt werden, dass man Wasserdampf in ein Gefäss leitet, welches 5,36 kg Wasser von 0° enthält, und sobald das Wasser die Temperatur von 100° erreicht hat, die Gewichtszunahme ermittelt. Das Ganze wird nun 6,36 kg wiegen. 1 kg Dampf erhitzt daher 5,36 kg eiskaltes Wasser auf 100° oder 536 kg um 1° und die latente Wärme des Wasserdampfes ist demnach 536 Wärmeeinheiten.

Wenn Wasser ohne äussere Wärmezufuhr sich in Dampf verwandelt, so nimmt der Dampf genau dieselbe Wärmemenge auf wie beim Kochen; aber diese Wärme wird dann dem zurückbleibenden Wasser entzogen; diese abkühlende Wirkung der Verdunstung kann durch geeignete Mittel so weit gesteigert werden, dass das Wasser zum Gefrieren gebracht wird. Eine einfache Vorrichtung der Art ist der sogenannte Kryophor (Fig. 13). Dieser Apparat besteht aus zwei Glaskugeln, welche durch eine ziemlich weite Röhre verbunden sind, und von denen die eine (*B*) halb mit Wasser gefüllt ist. Ehe die letzte Oeffnung des Apparates zugeschmolzen wird, treibt man erst durch Kochen alle Luft daraus aus. Taucht man nun die leere Kugel (*A*) in eine Kältemischung, so tritt wegen der hier stattfindenden Verdichtung des Dampfes eine so rasche Verdunstung des

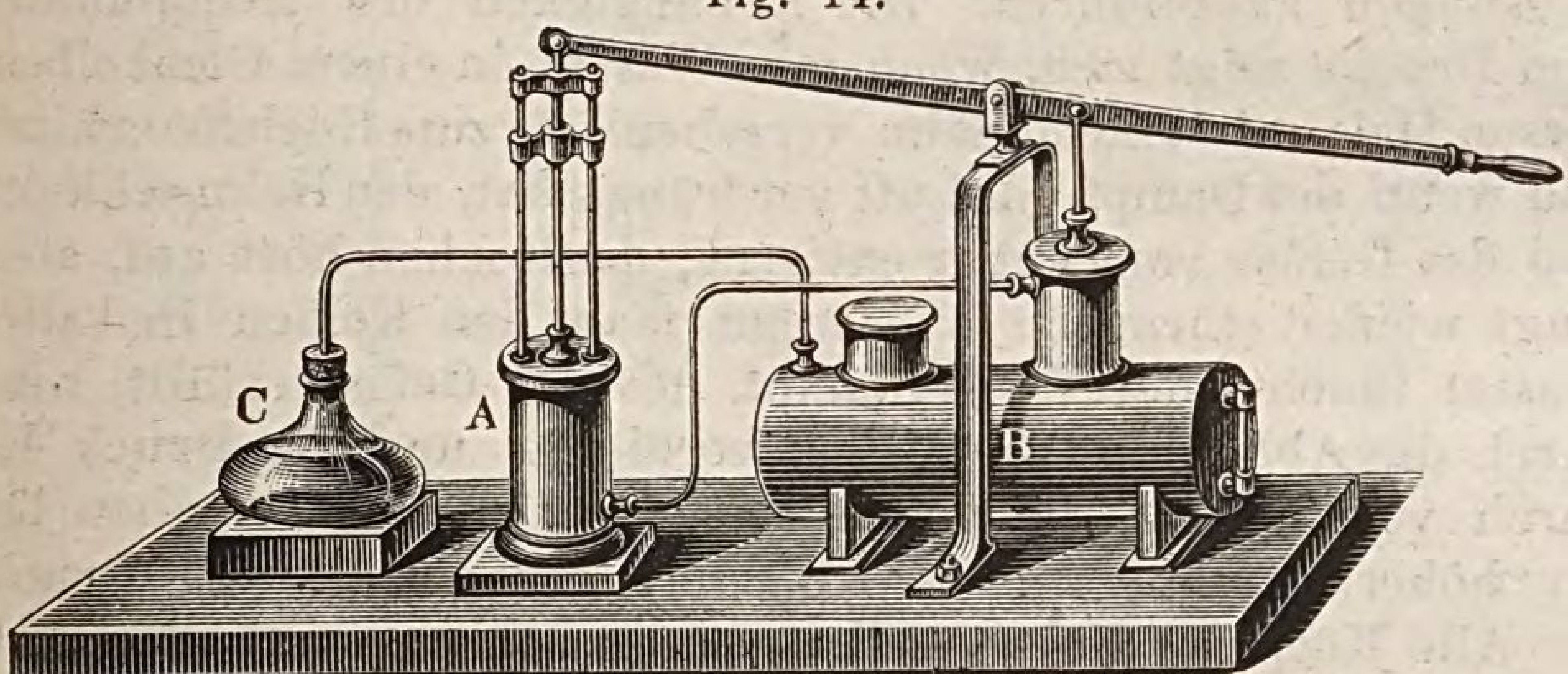
Wassers ein, dass es in *B* in kurzer Zeit gefriert. Carré hat einen sehr sinnreichen und einfachen Apparat erfunden, um

Fig. 13.



grössere Mengen von Wasser durch seine eigene Verdunstung zum Gefrieren zu bringen (Fig. 14); derselbe besteht aus einer

Fig. 14.



kräftigen Luftpumpe (*A*) und dem Bleigefäss (*B*), das concentrirte Schwefelsäure enthält, ein Körper, der mit grosser Begierde Wasser anzieht. Indem man nun die Flasche *C*, die Wasser enthält, auspumpt, wird der entweichende Dampf von der Säure aufgenommen, das Wasser kommt in lebhaftes Verdunsten und erstarrt bald zu einer Eismasse.

Nicht bloss Wasser, sondern sogar auch Eis verwandeln sich, der Luft ausgesetzt, langsam in Wasserdampf; sie verdunsten und der so gebildete Dampf übt wie ein jedes Gas einen gewissen Druck aus; man bezeichnet denselben mit Spannkraft oder Tension des Wasserdampfes. Um diese Spannkraft zu messen, bringt man einige Tropfen Wasser über die Quecksilbersäule in einem Barometer; dieselbe wird dadurch zum Sinken gebracht und der Unterschied der Quecksilberhöhen in einem so hergerichteten und dem gewöhnlichen Barometer giebt die Tension bei der betreffenden Temperatur. Je höher die Temperatur, je grösser wird die Tension; bei 100^0 ist dieselbe

gleich 760 mm; das Quecksilber in der Röhre ist auf gleichem Niveau mit dem in dem weitern Gefässe des Barometers. Der Siedepunkt des Wassers ist folglich die Temperatur, bei der die Tension des Dampfes gleich dem Luftdrucke ist. Je weiter wir uns vom Meeresspiegel erheben, je kleiner also der Druck der Luft wird, um so tiefer liegt der Siedepunkt. In der Hochebene von Quito, die 2914 m über dem Meeresspiegel liegt und wo der mittlere Barometerstand 523 mm beträgt, kocht das Wasser bei $90{,}1^0$, d. h. die Spannkraft des Wasserdampfes bei $90{,}1^0$ ist gleich der Höhe einer Quecksilbersäule von 523 mm; das Thermometer kann also dazu dienen, Berghöhen zu messen, und man hat ein Instrument construirt, vermittelst dessen man den Siedepunkt des Wassers leicht bestimmen kann, um solche Messungen auszuführen. Die Abhängigkeit des Siedepunktes vom Drucke zeigt sich, wenn man Wasser in einem Glaskolben, dessen Hals mit einem Hahn versehen ist, zum Kochen erhitzt, und wenn der Dampf alle Luft verdrängt hat, den Hahn schliesst und das Gefäss vom Feuer entfernt; das Kochen hört auf, aber fängt wieder stürmisch an, wenn man den Kolben in kaltes Wasser taucht; der Wasserdampf, der das Gefäss erfüllt, wird durch die Abkühlung zu Wasser verdichtet und der Druck dadurch vermindert; die Spannkraft des Dampfes ist aber bei der höhern Temperatur des Wassers grösser als der Druck.

Alle Körper, die ohne Zersetzung kochen, verhalten sich ähnlich; aber da die Tension ihrer Dämpfe eine verschiedene ist, so sind auch die Siedepunkte verschiedener Flüssigkeiten sehr verschieden.

Wenn Dampf für sich erhitzt wird, so folgt er dem Gesetz der Ausdehnung wie alle anderen Gase; aber in Gegenwart von Wasser und wenn die Erhitzung in einem verschlossenen Gefässe stattfindet, vergrössert sich die Spannkraft in einem viel stärkern Verhältniss, als die Temperatur. Die folgende Tabelle enthält die Werthe für die Spannkraft des Dampfes bei verschiedenen mit dem Luftthermometer gemessenen Temperaturen.

Tension des Wasserdampfes.

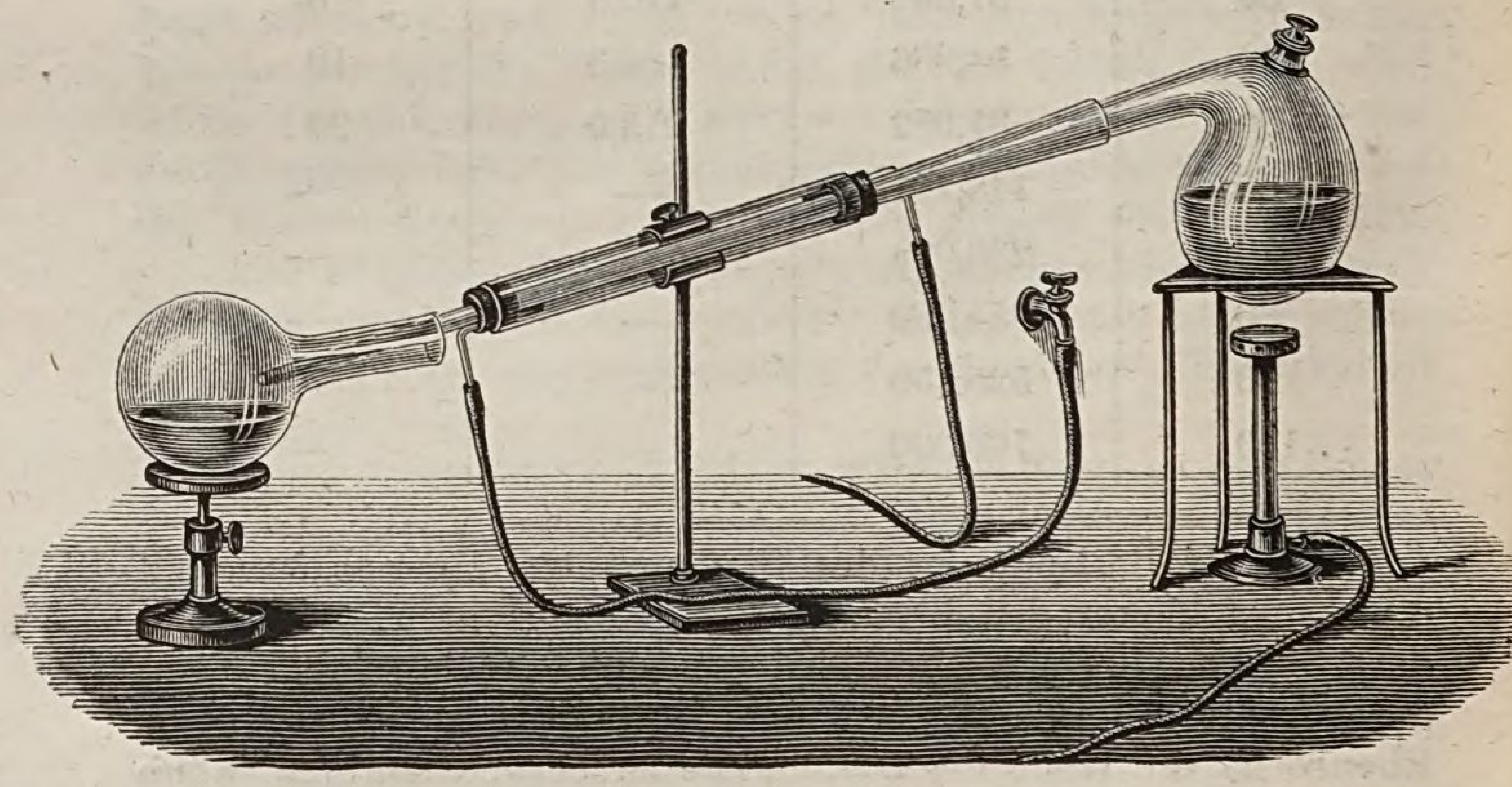
Temperatur.	Tension.	Temperatur.	Tension in Atmosphären. 1 Atm. = 760 mm Quecksilberhöhe.
— 20°	0,927	100°	1
— 10	2,093	111,7	1,5
0	4,600	120,6	2
+ 5	6,534	127,8	2,5
10	9,165	133,9	3
15	12,699	144,0	4
20	17,391	159,2	6
30	31,548	170,8	8
40	54,906	180,3	10
50	91,982	213,0	20
60	148,791	—	—
70	233,093	—	—
80	354,280	—	—
90	525,450	—	—
100	760,000	—	—

Bei der Bestimmung des Siedepunktes einer Flüssigkeit muss man immer den Barometerstand beobachten, und wenn derselbe von 760 mm abweicht, berechnen, bei welcher Temperatur die Flüssigkeit unter dem Normaldruck sieden würde. Ebenso ist die Höhe des Barometers zu berücksichtigen, wenn man ein Thermometer graduirt; dasselbe geschieht bekanntlich in der Weise, dass man durch Eintauchen in schmelzendes Eis den Nullpunkt der Scala feststellt. Das Instrument wird sodann in kochendes Wasser gebracht; kocht dasselbe unter dem Normaldruck, so zeigt das Quecksilber 100° an; ist aber die Barometerhöhe kleiner oder grösser, so kocht das Wasser bei einer niedern oder höhern Temperatur, und man muss dann eine Correction anbringen, um das Thermometer richtig

zu theilen. Beim Messen von Gasen ist ebenfalls genau Rücksicht darauf zu nehmen, ob dieselben trocken oder feucht sind, und im letzteren Falle die der Temperatur entsprechende Tension des Wasserdampfes vom Drucke, unter dem das Gas sich befindet, abzuziehen.

Wasser und Eis erscheinen in kleineren Mengen farblos; in grösseren Massen jedoch zeigen dieselben eine blaue Farbe, wie die Alpenseen und Gletscher sehr schön zeigen. Die blaue Farbe des Wassers wird häufig verdeckt durch anders gefärbte Körper, welche darin aufgelöst oder aufgeschwemmt enthalten sind. Flusswasser und Quellwasser enthalten immer mehr oder weniger feste Substanzen in Lösung, welche sie aus dem Boden aufnehmen; da diese festen Körper nicht flüchtig mit den Wasserdämpfen sind, so erhält man reines Wasser durch Destillation, d.h. man verwandelt dasselbe durch Kochen in einer Retorte in Dampf und verdichtet denselben in einer kalt gehaltenen Vorlage. Den Apparat, welchen der Chemiker benutzt, um im Laboratorium

Fig. 15.



Destillationen im Kleinen auszuführen, zeigt Fig. 15. Um feste Körper, welche im Wasser aufgeschwemmt enthalten sind, zu entfernen, filtrirt man dasselbe durch Fliesspapier, Sand etc. Das reinste Wasser, welches in der Natur vorkommt, ist das Regenwasser; aber auch der Regen, namentlich derjenige, welcher zuerst fällt, enthält Verunreinigungen, welche aus dem Staube u. s. w. in der Luft stammen; sobald derselbe die Oberfläche der Erde berührt, nimmt er je nach der Natur des Bodens

mehr oder weniger lösliche Bestandtheile auf. Alles auf unserm Planeten enthaltene süsse Wasser stammt aus dem Meere; das Wasser desselben verdunstet, und der wieder verdichtete Wasserdampf fällt in Form von Regen und Schnee nieder; durch die Flüsse wird es wieder dem Meere zugeführt, und dasselbe speist durch einen grossartigen Destillationsprocess wieder deren Quellen.

Eine sehr bedeutende Anzahl von chemischen Verbindungen sind in Wasser löslich, und als Lösungsmittel wird dasselbe daher vom Chemiker täglich angewendet. Durch Eindampfen dieser Lösungen scheiden sich viele der aufgelösten Körper in Krystallen aus; häufig sind Körper in heissem Wasser löslicher als in kaltem, und der Chemiker bedient sich dieser Eigenschaft, um Substanzen schön krystallisirt zu erhalten, indem er deren heiss gesättigte Lösungen langsam erkalten lässt. Viele dieser Krystalle enthalten Wasser chemisch gebunden; dieses Krystallwasser entweicht beim Erhitzen, und der Krystall zerfällt zu Pulver.

Die meisten Gase sind ebenfalls löslich in Wasser; die Mengen, die dasselbe aufnimmt, sind sehr verschieden je nach der Natur des Gases und hängen ausserdem von der Temperatur und dem Drucke ab. Alles Wasser, welches der Luft ausgesetzt ist, löst etwas davon auf, und der Athmungsprocess der Fische besteht darin, dass sie den im Wasser aufgelösten Sauerstoff durch ihre Kiemen aufnehmen.

Wasserstoffdioxid (Wasserstoffsuperoxid), H_2O_2. Wasser lässt sich noch mit einem zweiten Verbindungsgewichte Sauerstoff zur Verbindung H_2O_2 vereinigen. Leitet man Kohlendioxid (Kohlensäure) in Wasser, in welchem Baryumdioxid suspendirt ist, so bilden sich Baryumcarbonat, welches in Wasser unlöslich ist, und Wasserstoffdioxid:

$$BaO_2 + H_2O + CO_2 = BaCO_3 + H_2O_2.$$

Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man Baryumdioxid in verdünnte, kalt gehaltene Salzsäure einträgt:

$$BaCl_2 = \begin{array}{r|l} Cl & H \\ Cl & H \\ Ba & O_2 \end{array} = H_2O_2,$$

wobei sich Baryumchlorid und Wasserstoffdioxid bilden. Statt der Salzsäure kann man auch verdünnte Schwefelsäure anwenden; die so erhaltene wässerige Lösung des Wasserstoffdioxid kann man durch vorsichtiges Verdampfen des Wassers

über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum concentriren, und erhält so eine dicke, farblose Flüssigkeit, welche sich schon bei 20° langsam in Sauerstoff und Wasser zersetzt; bei stärkerm Erhitzen entweicht der Sauerstoff unter stürmischem Aufbrausen; die wässerige Lösung ist um so beständiger, je verdünnter sie ist. Da diese Verbindung so leicht Sauerstoff abgiebt, so wirkt sie stark oxydirend, zerstört die Haut und bleicht organische Farbstoffe; ihre wässerige Lösung wird daher benutzt, alte Oelgemälde, Kupferstiche und andere Drucksachen zu reinigen oder zu bleichen. Auch als Schönheitsmittel wird es verwandt, da es dunkles Haar in blondes verwandelt. Eine sehr merkwürdige Zersetzung findet statt, wenn Wasserstoffdioxid mit Ozon zusammengebracht wird; es bildet sich nämlich Wasser und gewöhnlicher Sauerstoff. Silberoxid wird von dieser Verbindung zu metallischem Silber reducirt unter Bildung von Wasser und Freiwerden von Sauerstoff. Die Erklärung für diese eigenthümlichen Reactionen wird später gegeben werden.

Stickstoff oder Nitrogen.

Atomgewicht 14,01 = N. Volumgewicht = 14,01.

Dieses Element ist ein farbloses Gas, ohne Geruch und Geschmack, welches das spec. Gew. 0,972 hat und unter sehr hohem Druck und äusserst starker Abkühlung sich zu einer Flüssigkeit verdichtet. Es wurde zuerst im Jahre 1772 von Rutherford rein erhalten und ist im freien Zustande in der Luft enthalten, von der er beinahe $^4/_5$ dem Raume nach bildet. In Verbindung findet sich Stickstoff in Thier- und Pflanzenstoffen und in Mineralien, wie Salpeter (Nitrum), woher das Gas den Namen Nitrogen oder Salpetererzeuger erhalten hat. Um reinen Stickstoff darzustellen, entzieht man der Luft den Sauerstoff; z. B. man verbrennt Phosphor unter einer mit Luft gefüllten Glasglocke, welche mit Wasser abgesperrt ist; die Luft erfüllt sich mit weissen Dämpfen von Phosphorpentoxid, welche sich bald in Wasser lösen; das Wasser steigt dabei in der Glocke und nimmt von dem ursprünglich mit Luft gefüllten Raume $^1/_5$ ein, welches aus Sauerstoff bestand. Leitet man Luft über metallisches Kupfer, das man in einer Porcellanröhre zum Glühen erhitzt hat, so bilden sich Kupferoxid und reiner Stickstoff. Man kann Stickstoff ferner durch Zersetzung einiger seiner

Verbindungen erhalten; so zerfällt Ammoniumnitrit, NH_4NO_2, beim Erhitzen in Wasser und Stickstoff:

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O.$$

Der freie Stickstoff verbindet sich nur schwierig mit anderen Elementen; derselbe ist nicht brennbar, und eine brennende Kerze erlischt darin; für sich eingeathmet, wirkt er erstickend, nicht weil er giftig ist, sondern einfach durch Ausschluss des Sauerstoffs; Lavoisier nannte ihn deshalb Azote (von *α privativum*, und ζωτικός, das Leben erhaltend), was im Deutschen durch Stickstoff wiedergegeben wurde. Das träge Verhalten des Stickstoffs in chemischer Beziehung findet sich in den meisten seiner Verbindungen nicht wieder; dieselben zeichnen sich im Gegentheil durch sehr hervortretende Eigenschaften aus.

Die Atmosphäre.

Die Atmosphäre, eine Hülle von gasförmigen Körpern, welche unsere Erdkugel umgiebt, bildet das Luftmeer, auf dessen Boden wir leben. Ihr Dasein giebt sich unseren Sinnen hauptsächlich durch das Gefühl kund; durch den Widerstand, welchen sie uns entgegensetzt, wenn wir uns rasch bewegen, oder wenn dieselbe in Bewegung uns als Wind fühlbar wird. Der Druck, welchen dieselbe auf die Erdoberfläche ausübt, wird durch das Barometer gemessen, und derselbe ist an dem Meeresspiegel im Durchschnitt gleich einer Quecksilbersäule von 760 Millimeter Höhe. Das Gewicht eines Cubikcentimeters Quecksilber ist 13,596 Gramme, folglich ist der Druck der Luft auf 1 Quadratcentimeter $= 13{,}596 \times 76 = 1033{,}3$ Gramme oder 1,0333 Kilogramme; der menschliche Körper hat demnach von der Atmosphäre einen Druck von vielen Centnern auszuhalten; da derselbe aber gleich stark in jeder Richtung wirkt, so wird derselbe nicht fühlbar; er kann aber wahrgenommen werden, wenn man die Hand auf die Oeffnung der Luftpumpe hält und die Luft darunter wegpumpt. Die Luft ist elastisch und hat Gewicht; hieraus folgt, dass die tieferen Luftschichten dichter sein müssen als die höheren; je höher man sich von der Erdoberfläche entfernt, um so verdünnter wird die Luft, und um so geringer der Druck, und in einer Höhe von 10 Meilen muss dieselbe so sehr verdünnt sein, dass man hier die Grenze der Atmosphäre annehmen kann. Wäre die Luft von durchaus

gleicher Dichte, so würde die Höhe der Atmosphäre gegen 8000 Meter betragen. 1 Liter trockne Luft wiegt bei 0^0 und 760 mm Barometerstand 1,2932 Gramme.

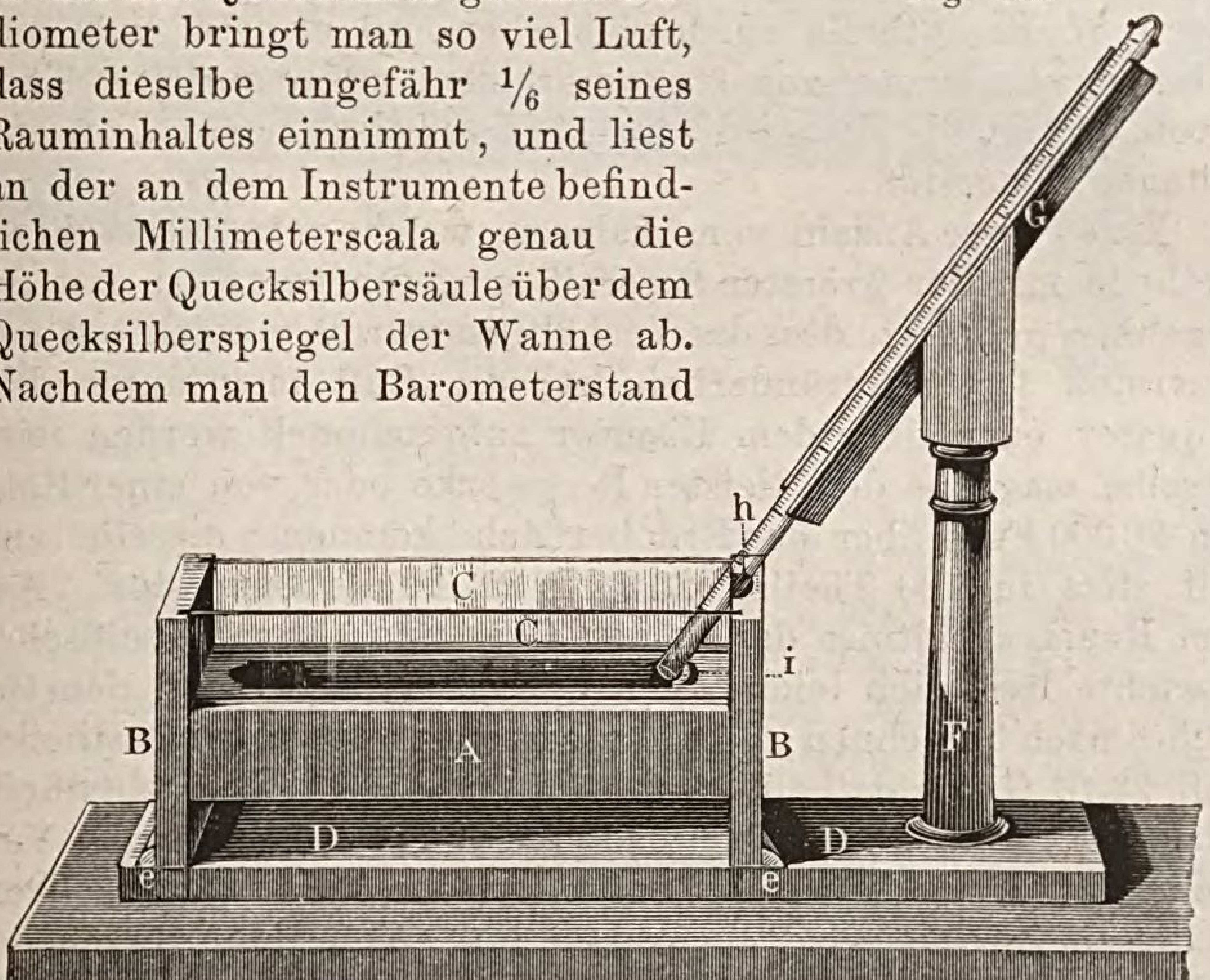
Die atmosphärische Luft besteht der Hauptsache nach aus Stickstoff und Sauerstoff, und obgleich dieselben fast immer in demselben Verhältnisse vorhanden sind, lässt sich doch leicht nachweisen, dass dieselben nur ein Gemenge bilden und nicht in chemischer Verbindung sind. Mischt man nämlich künstlich dargestellten Sauerstoff und Stickstoff im Verhältniss, wie dieselben in der Luft enthalten sind, so findet weder Volumveränderung noch Temperaturerhöhung statt (Vorgänge, welche stets bei der chemischen Verbindung von Gasen eintreten), und das Gemenge verhält sich in jeder Beziehung wie atmosphärische Luft; ferner weicht das Gewichtsverhältniss zwischen Sauerstoff und Stickstoff ab von dem ihrer Verbindungsgewichte sowohl, als auch einfachen Multiplen derselben, und obgleich die Zusammensetzung der Luft fast überall constant ist, so kommen doch nicht selten Fälle vor, wo das Verhältniss abweichend von dem gewöhnlichen ist. Der überzeugendste Beweis indessen ist das Verhalten der Luft gegen Wasser; dasselbe löst in Berührung mit Luft eine kleine Menge derselben auf, namentlich wenn man Luft und Wasser in einer Flasche zusammen schüttelt; die aufgelöste Luft lässt sich durch Kochen des Wassers wieder austreiben; sammelt man dieselbe auf und bestimmt die Mengen von Sauerstoff und Stickstoff, welche darin enthalten sind, so findet man, dass dieselbe auf 1 Raumtheil Sauerstoff 1,87 Raumtheile Stickstoff enthält, während in der atmosphärischen Luft auf 1 Raumtheil Sauerstoff 4 Raumtheile Stickstoff enthalten sind. Wäre dieselbe eine chemische Verbindung, so würde die im Wasser gelöste Luft gleiche Zusammensetzung mit der gewöhnlichen haben, statt dessen hat das Wasser im Verhältniss mehr Sauerstoff als Stickstoff aufgenommen, indem das erstere Gas löslicher in Wasser ist als das letztere.

Lässt man Luft durch eine dünne Haut von Kautschuk in ein luftleeres Gefäss eintreten, so dringt der Sauerstoff schneller durch als der Stickstoff, und man erhält ein Gemisch, welches aus ungefähr 2 Theilen Sauerstoff und 3 Theilen Stickstoff besteht und die Eigenschaft hat, einen glühenden Span wieder zu entzünden. Dieser Vorgang ist keine Diffusionserscheinung; denn sonst würde der leichtere Stickstoff schneller durchgehen als der schwerere Sauerstoff, sondern beruht darauf, dass Kaut-

schuk die Eigenschaft hat, Gase zu verdichten, welche dann seine Masse durchdringen und dann wieder in den leeren Raum abdunsten; Sauerstoff wird aber in grösserer Menge davon verdichtet, als Stickstoff.

Man hat verschiedene Methoden, um die Menge von Sauerstoff und Stickstoff in der Luft zu bestimmen; die genaueste beruht auf Anwendung des Eudiometers*), mit Hülfe dessen man das Raumverhältniss der zwei Gase ermittelt. Der hierzu angewandte Apparat hat dieselbe Einrichtung, wie der, welcher zur eudiometrischen Synthese des Wassers benutzt wird (Fig. 16). In das mit Quecksilber gefüllte Eudiometer bringt man so viel Luft, dass dieselbe ungefähr $^1/_6$ seines Rauminhaltes einnimmt, und liest an der an dem Instrumente befindlichen Millimeterscala genau die Höhe der Quecksilbersäule über dem Quecksilberspiegel der Wanne ab. Nachdem man den Barometerstand

Fig. 16.



und die Temperatur aufgezeichnet hat, leitet man so viel reinen Wasserstoff in die Röhre, dass derselbe mehr als hinreicht sich mit dem vorhandenen Sauerstoff zu verbinden, und bestimmt ebenfalls genau das Volum desselben sowie Luftdruck und Temperatur. Das Gemisch wird dann vermittelst des elektrischen Funkens entzündet, unter Beobachtung aller der Vorsichtsmaassregeln, welche man bei der Synthese des Wassers angegeben

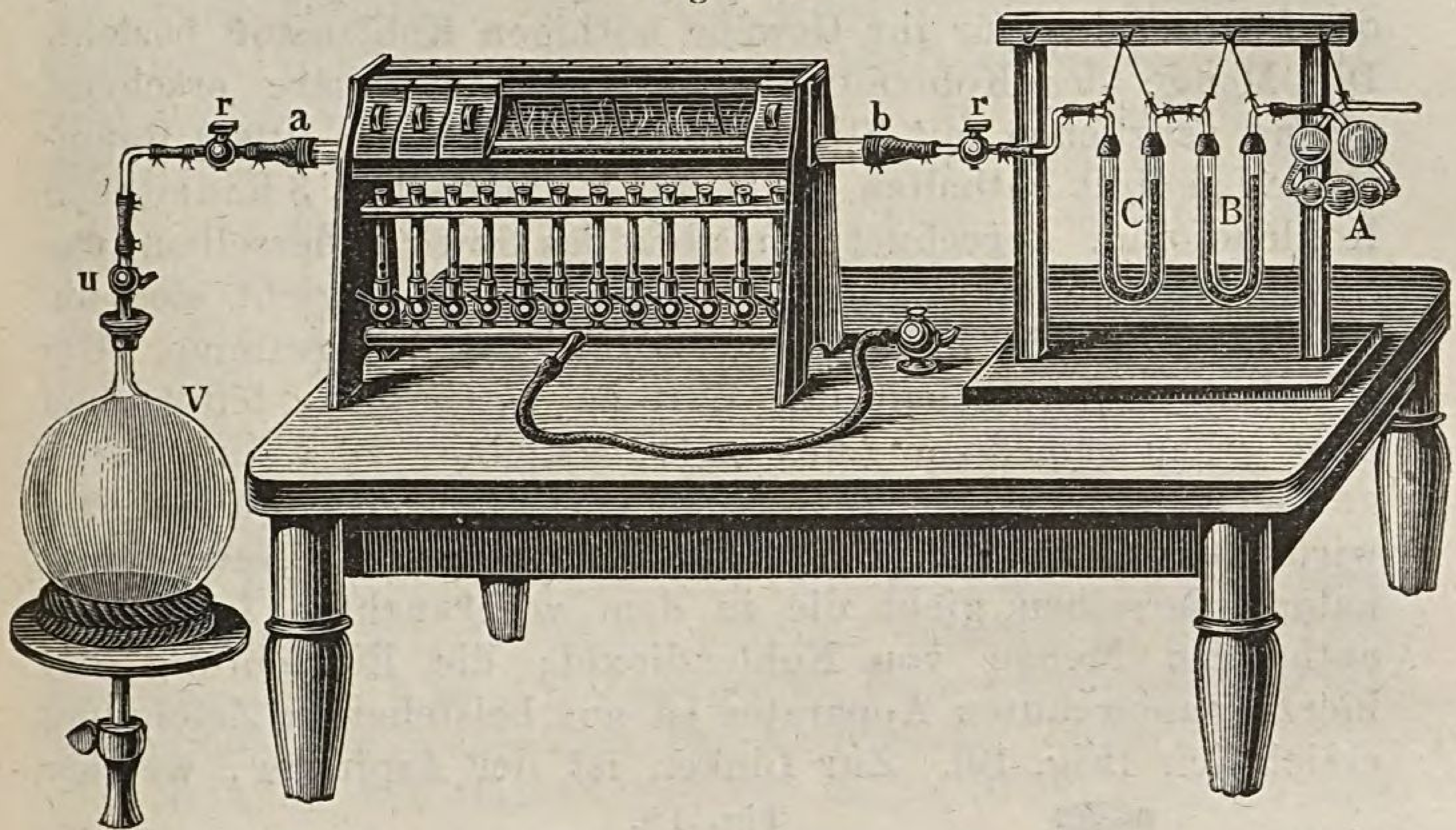
*) Von εὐδία, heiteres Wetter, und Μέτρον, Maass, da man früher fälschlicher Weise glaubte, die Menge des Sauerstoffs sei veränderlich mit der Witterung.

findet. Nach der Explosion bestimmt man wieder das Volum wie zuvor; dasselbe ist jetzt kleiner, weil aller vorhandene Sauerstoff sich mit einem Theil des Wasserstoffs zu Wasser vereinigt hat, und der Unterschied im Volum vor und nach der Explosion ist genau gleich dem der verbundenen Gase. Aus früheren Versuchen wissen wir aber, dass 1 Raumtheil sich mit 2 Raumtheilen Wasserstoff verbindet; der dritte Theil der Volumverminderung ist daher die Menge des in der angewandten Luft enthaltenen Sauerstoffs. Nehmen wir als Beispiel an, wir hätten 100 Raumtheile Luft genommen, dazu 50 Raumtheile Wasserstoff gefügt, und nach der Verbrennung waren 87 Raumtheile zurückgeblieben, so ergiebt sich eine Volumverminderung von 63 Raumtheilen und der dritte Theil davon, 21, ist die Menge des in 100 Raumtheilen von Luft enthaltenen Sauerstoffs.

Eine grosse Anzahl von Analysen, welche vermittelst dieser Methode mit der grössten Sorgfalt ausgeführt wurden, hat das Ergebniss geliefert, dass das Verhältniss zwischen Stickstoff und Sauerstoff fast unveränderlich ist; die Luft mag unter dem Aequator oder über dem Eismeer aufgesammelt worden sein; dieselbe mag aus dem tiefsten Bergwerke oder von einer Höhe von 20 000 Fuss über der Erdoberfläche kommen; dieselbe enthält stets in 100 Theilen 20,9 bis 21 Theile Sauerstoff. Aus dem Raumverhältniss der beiden Gase und ihrem specifischen Gewichte lässt sich leicht auch die Zusammensetzung dem Gewichte nach berechnen; dieselbe ergiebt in 100 Gewichtstheilen Luft 23,16 Gewichtstheile Sauerstoff und 76,84 Gewichtstheile Stickstoff. Man kann aber dasselbe auch durch directe Versuche finden und damit die volumetrische Analyse controliren. Zu diesem Zwecke wird ein grosser mit einem Hahn versehener Glasballon (Fig. 17) luftleer gemacht und genau gewogen; durch eine Kautschukröhre verbindet man denselben mit einer Röhre von schwer schmelzbarem Glase, welche mit Kupferdrehspänen gefüllt ist, und an beiden Enden mit Hähnen verschlossen werden kann. Diese Röhre ist ebenfalls genau gewogen. Das andere Ende der Röhre wird mit einer Reihe von U-förmigen Röhren verbunden, welche mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein und Aetzkali enthalten und dazu dienen, Kohlensäure und Wasserdampf aus der Luft zurückzuhalten. Wenn der Apparat soweit hergerichtet ist, wird die Röhre in einem Ofen zum Glühen erhitzt und die Hähne so weit geöffnet, dass ein langsamer Luftstrom in den Apparat eintritt; derselbe geht durch

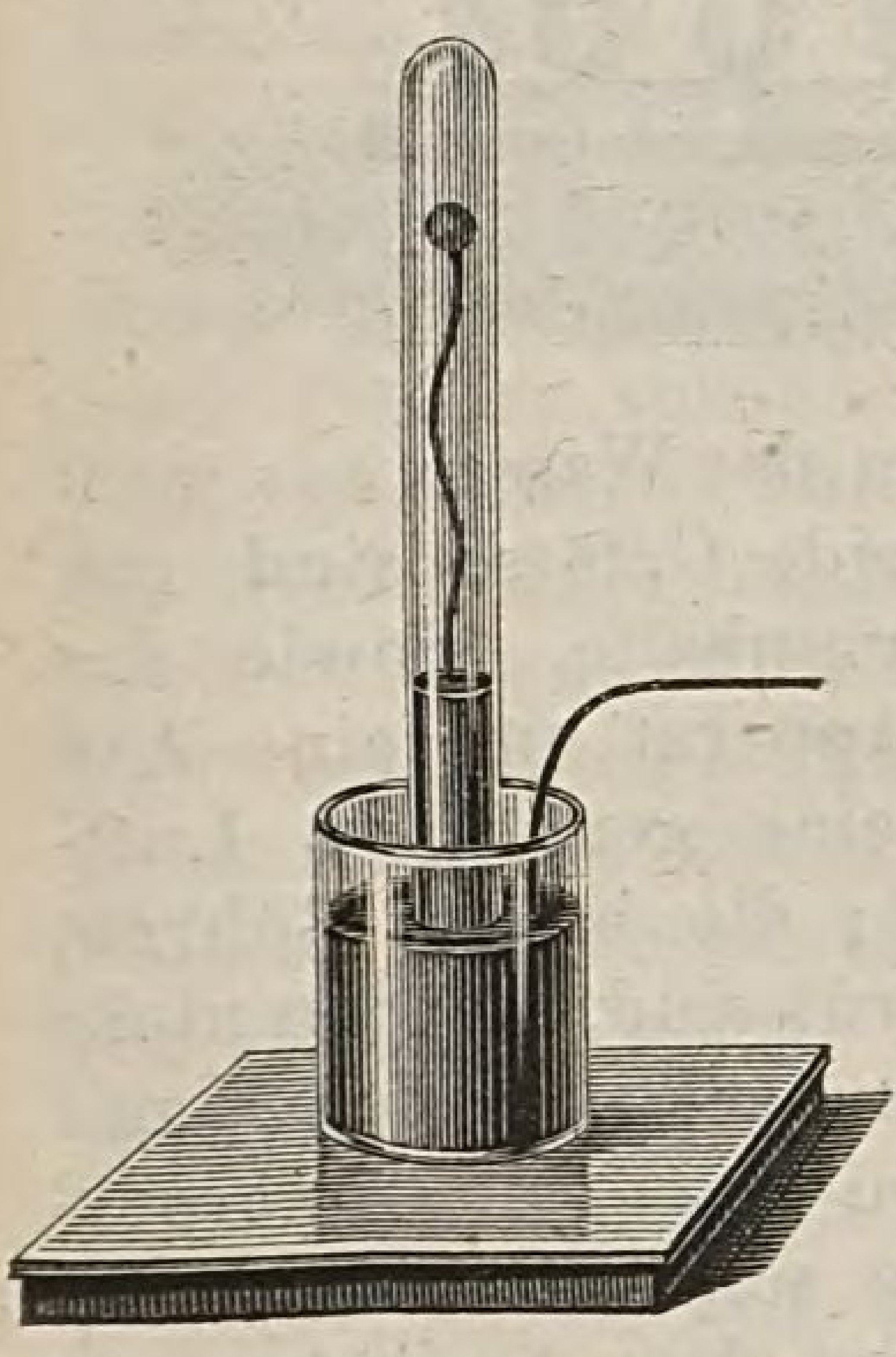
die Reinigungsröhren, kommt dann mit dem glühenden Kupfer in Berührung, welches sich oxydirt und allen Sauerstoff zurück-

Fig. 17.



hält, und der Ballon füllt sich allmälig mit reinem Stickstoff. Sobald dieses geschehen ist, dreht man die Hähne ab, und wägt die einzelnen Theile wieder. Die Gewichtszunahme des Ballons giebt die Menge des Stickstoffs, und die der Röhre das Gewicht des Sauerstoffs. Eine grosse Anzahl von Versuchen, welche auf diese Weise angestellt wurden, ergaben im Mittel in 100 Gewichtstheilen Luft 23 Theile Sauerstoff und 77 Theile Stickstoff.

Fig. 18.

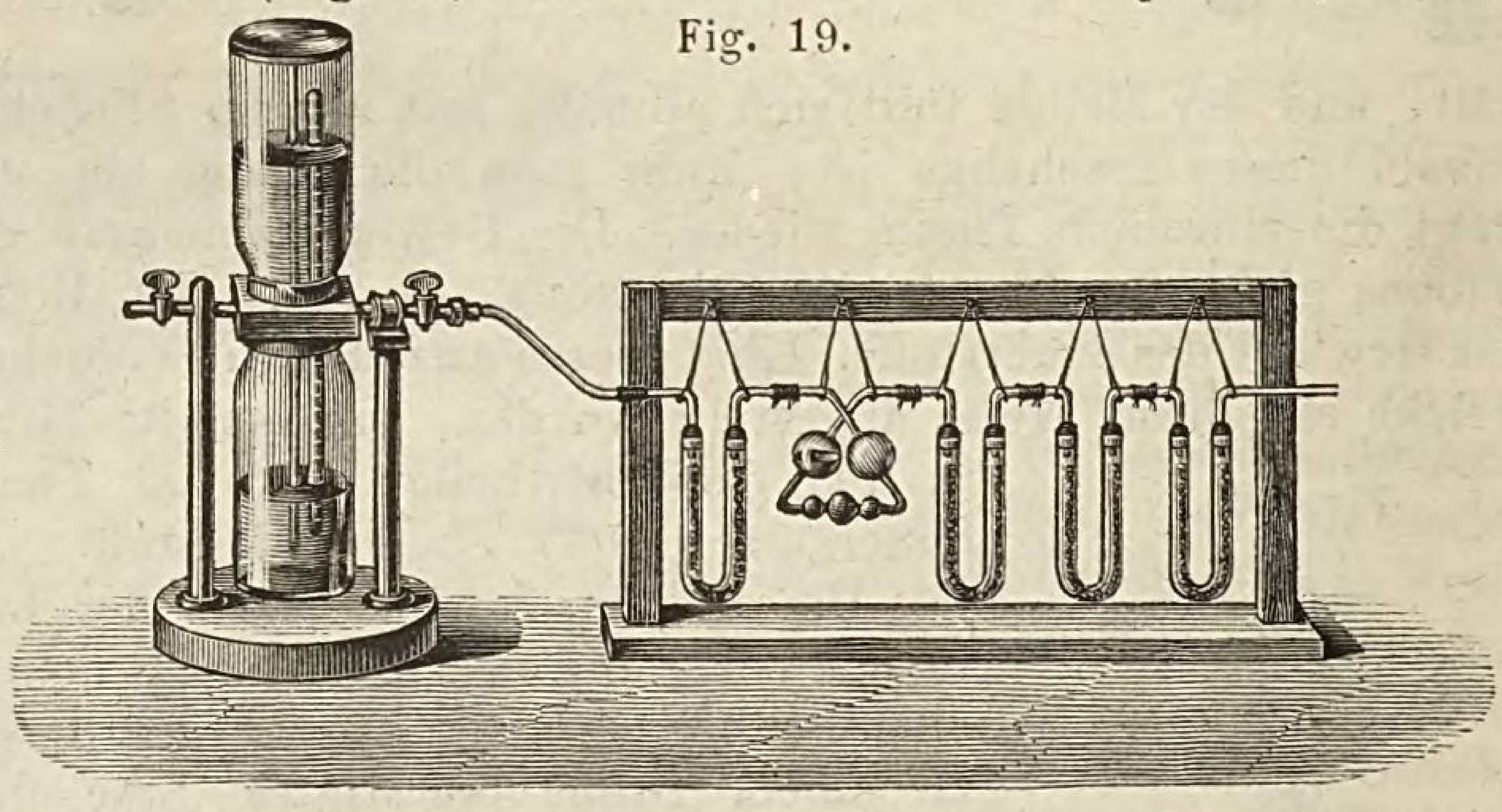


Um die Zusammensetzung der Luft in der Vorlesung zu zeigen, bringt man in eine calibrirte Glasröhre, Fig. 18, ein an einem Draht befestigtes Stückchen Phosphor und sperrt mit Quecksilber oder Wasser ab. Das Volum vermindert sich allmälig und wenn es constant geworden ist, findet man, dass es nun $^4/_5$ des ursprünglichen ist.

Ausser diesen zwei Hauptbestandtheilen enthält die Luft noch verschiedene andere Gase, welche, obgleich sie nur in kleiner Menge vorhanden sind, doch eine grosse Rolle im Haushalte der Natur spielen; es sind dies Kohlendioxid (Kohlen-

säure), Wasserdampf und Ammoniak. Die wichtige Rolle, welche das Kohlendioxid in dem Leben der Pflanzenwelt spielt, wurde schon unter Sauerstoff erwähnt; dasselbe ist die Quelle, aus der die Pflanze den für ihr Gewebe nöthigen Kohlenstoff bezieht. Die Menge des Kohlendioxid in der Atmosphäre erscheint gering verglichen mit Stickstoff und Sauerstoff; 10000 Raumtheile Landluft enthalten im Mittel 4 und Seeluft 3 Raumtheile Kohlendioxid. Berechnet man aber das Gewicht derselben, das in der Gesammtatmosphäre enthalten ist, so ergiebt sich die sehr beträchtliche Zahl von 3000 Billionen Kilogramme. Um den Kohlendioxidgehalt der Luft zu bestimmen, leitet man eine genau gemessene Luftmenge, ungefähr 20 Liter, durch gewogene Röhren, welche Aetzkali enthalten; das Kohlendioxid wird darin vollständig zurückgehalten, und die Gewichtszunahme derselben giebt die in dem verbrauchten Luftvolum enthaltene Menge von Kohlendioxid; die Einrichtung des hierzu angewandten Apparates ist aus beistehender Zeichnung ersichtlich (Fig. 19). Zur Linken ist der Aspirator, welcher

Fig. 19.



die Luft durch den Apparat saugt, indem das Wasser aus dem oberen Gefässe in das untere fliesst; beide Gefässe sind von gleichem und genau bestimmtem Rauminhalte. Sowie das untere Gefäss voll ist, dreht man den Apparat um seine Axe und wiederholt dasselbe so lange, bis eine genügende Luftmenge durch den Apparat gegangen ist; die beiden Röhren, welche vom Aspirator am weitesten entfernt sind, werden nicht gewogen, dieselben enthalten Bimssteinstücke, welche mit Schwefelsäure getränkt sind, und dienen dazu, den Wasserdampf der Luft zurückzuhalten, welcher sonst ebenfalls vom Aetzkali aufgenommen werden würde; die dem Aspirator zu-

nächst befindliche Röhre enthält ebenfalls Schwefelsäure, um den von der trocknen Luft aus der Kalilösung fortgeführten Wasserdampf zu absorbiren. Einfacher und schneller noch ist folgendes Verfahren. Man füllt einen grossen, einige Liter haltenden Glasballon, dessen Rauminhalt genau bekannt ist, vermittelst eines Blasbalges, mit der zu untersuchenden Luft, setzt eine abgemessene Menge von Kalk- oder Barytwasser hinzu und schüttelt, wobei alles Kohlenoxid absorbirt und als unlösliches Calcium- oder Baryumcarbonat abgeschieden wird. Der Gehalt an Kalk oder Baryt in der Lösung wird vor und nach dem Versuche bestimmt; aus dem Unterschied lässt sich leicht das Gewicht des vorhandenen Kohlendioxides und unter Berücksichtigung des Barometerstandes und der Temperatur auch dessen Volum berechnen.

Der Kohlendioxidgehalt der Luft wechselt sehr, je nach Umständen und Localitäten; während derselbe in freier Luft zwischen 2 bis 5 in 10000 schwankt, kann er in geschlossenen Räumlichkeiten namentlich bei Anwesenheit vieler Menschen und Brennen von Gasflammen auf 30 in 10000 steigen, und der Hauptzweck einer guten Ventilation ist, diese Anhäufung von Kohlendioxid zu vermeiden.

Die atmosphärische Luft enthält immer Wasserdampf; die Menge desselben ist eine sehr wechselnde und hängt von der Temperatur sowohl als von der Richtung des Windes ab; bei feuchtem, warmem Südwest-Winde ist die Luft des westlichen Europas besonders in der Nähe der Küsten oft mit Wasserdampf gesättigt, während in den trocknen Steppen von Centralasien beim Ostwinde die Menge desselben auf ein Minimum reducirt ist. Je höher die Temperatur, desto mehr Wasser kann die Luft in Gasgestalt aufnehmen, und wenn mit Wasserdampf gesättigte Luft sich abkühlt, so wird derselbe als Nebel oder Wolken verdichtet. Wenn daher an Wasserdampf reiche Luft in höhere, kältere Regionen kommt oder einem kalten Luftstrom begegnet, so wird ein Theil des gasförmigen Wassers verdichtet und fällt, wenn die Temperatur über 0^0 ist, als Regen, bei niedriger Temperatur aber als krystallinische Schneeflocken nieder. Der Hagel besteht aus gefrorenen Regentropfen, welche beim Niederfallen eine kalte Luftschicht passirten. Die Regenmenge, welche sich auf diese Art bildet, kann eine sehr beträchtliche sein; 1 Cubikmeter bei 25^0 mit Feuchtigkeit gesättigte Luft enthält 22,5 Gramme Wasser; auf 0^0 abgekühlt werden davon 17,1 Gramme condensirt und fallen als Regen

herab. Gewöhnlich beträgt der in der Luft enthaltene Wasserdampf 50 bis 70 Proc. der Menge, welche zur vollständigen Sättigung erforderlich ist. Ist diese Menge grösser, so erscheint die Luft unangenehm feucht und schwül, wenn kleiner, unangenehm trocken. In der Nähe des Rothen Meeres, wenn der heisse trockne Wüstenwind Samum weht, sinkt der Gehalt manchmal auf $^1/_{15}$ der zur Sättigung nöthigen Menge herab.

Die Bildung von Thau beruht darauf, dass die Erde nach Sonnenuntergang sich durch Strahlung abkühlt, wodurch die unteren Luftschichten so weit erkaltet werden, dass ein Theil des in ihnen enthaltenen Wasserdampfes in Tropfen verdichtet wird.

Um die Menge des Wasserdampfes zu bestimmen, bedient man sich eigener Instrumente, welche Hygrometer genannt werden; man kann diese Bestimmung auch mit dem Apparate ausführen, der zur Ermittelung des Kohlensäuregehaltes dient; man hat nur die zwei ersten Röhren, welche dazu dienen, die Feuchtigkeit abzuhalten, vor und nach dem Versuche zu wägen.

Ammoniak, eine Verbindung von Wasserstoff und Stickstoff, ist nur in sehr geringer Menge in der Luft enthalten (ungefähr 1 Thl. in 1 000 000 Theilen Luft); aber trotzdem spielt dieser Bestandtheil eine wichtige Rolle in der Ernährung der Pflanzen, indem derselbe ihnen den vorzüglich zur Bildung von Frucht und Samen nöthigen Stickstoff liefert, da der Stickstoff im freien Zustande nicht von denselben als Nahrungsmittel aufgenommen wird. Ausser diesen genannten kommen in der Luft noch andere Bestandtheile vor, welche mehr oder weniger zufällige Beimischungen sind. Unter diesen sind flüchtige organische Zersetzungsstoffe insofern wichtig, als dieselben höchst wahrscheinlich auf den Gesundheitszustand der Orte, wo sie auftreten, Einfluss haben. Der unangenehme Geruch, den man bemerkt, wenn man aus frischer Luft in Räumlichkeiten kommt, wo viele Menschen versammelt sind, rührt von solchen Materien her, und ohne Zweifel sind es solche Stoffe, welche sumpfige Gegenden so ungesund machen. Unsere Kenntnisse über diesen Gegenstand sind bis jetzt noch sehr unvollkommen. Landluft enthält häufig kleine Mengen von Ozon; nicht aber die Luft grösserer Städte, da dasselbe so leicht durch Oxidirung organischer Stoffe wieder zerstört wird. Wie wir schon gesehen haben (s. S. 17), bildet sich dasselbe immer beim raschen

Verdunsten von Wasser und bei elektrischen Entladungen, also auch bei Gewittern.

Kleine Mengen von Wasserstoffdioxid sind ebenfalls gewöhnlich in der Atmosphäre vorhanden.

Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs.

Man kennt fünf verschiedene Verbindungen von Stickstoff und Sauerstoff, nämlich:

	Stickstoff	Sauerstoff
1. Stickstoffmonoxid	28,02 Gewthle.	15,96 Gewthle.
2. Stickstoffdioxid	28,02 „	31,92 „
3. Stickstofftrioxid	28,02 „	47,88 „
4. Stickstofftetroxid	28,02 „	63,84 „
5. Stickstoffpentoxid	28,02 „	79,80 „

Wie man sieht, verhalten sich die mit ein und derselben Menge (28,02 Gewthle.) Stickstoff verbundenen Mengen Sauerstoff wie 1.2.3.4.5. Wir haben hier ein schlagendes Beispiel des zweiten Gesetzes der chemischen Verbindungen vor uns: das Gesetz der multiplen Proportionen. Das erste Gesetz lehrte uns, dass eine jede chemische Verbindung die Elemente, aus denen sie besteht, stets in demselben Gewichtsverhältnisse enthält. Häufig vereinigen sich aber zwei Elemente in mehreren Gewichtsverhältnissen und bilden dann mehrere, unter sich verschiedene Verbindungen; für eine jede ist aber das Gesetz der festen Verhältnisse gültig. Das Gesetz der multiplen Proportionen sagt nun, dass im ersteren Falle die mit derselben Menge des einen Stoffes verbundenen Mengen des andern Stoffes unter sich in einfachem Verhältnisse stehen. Die Elemente vereinigen sich in den Verhältnissen ihrer Verbindungsgewichte, oder einfacher Multiplen derselben; als Einheit für diese Verhältnisszahlen hat man das Verbindungsgewicht des Wasserstoffs als das kleinste angenommen.

Auf diese Gesetze hat Dalton, der Entdecker des Gesetzes der multiplen Proportionen, die chemische Atomtheorie gegründet. Er fragte sich, warum verbinden sich die Elemente nur im Verhältniss ihrer Verbindungsgewichte oder einfacher Multiplen derselben und nicht in jedem beliebigen Verhältnisse, und suchte diese Frage vermittelst der nachfolgenden Hypothese zu erklären, welche jetzt allgemein in der Wissenschaft angenommen und durch spätere Forschungen weiter entwickelt und ausgebildet worden ist. Schon die alten griechischen Philosophen nahmen an, dass die Materie

nicht bis ins Unendliche theilbar sei, sondern aus sehr kleinen Theilchen bestehe, welche keiner weiteren Theilung fähig sind, und welche sie Atome nannten (von *a privativum* und *τέμνω*, ich schneide); nach Dalton sind die Elemente aus solchen Atomen aufgebaut; die Atome desselben Elementes sind gleich gross und gleich schwer, aber die verschiedener Elemente besitzen ein verschiedenes Gewicht, und das Verhältniss zwischen den Gewichten verschiedener Atome wird durch die Verbindungsgewichte der Elemente ausgedrückt. So ist das Gewicht eines Atoms Sauerstoff 15,96 mal so gross und das eines Atoms Stickstoff 14,01 mal so gross, als das eines Atoms Wasserstoff. Das Zeichen H bedeutet daher auch 1 Atom Wasserstoff, O 1 Atom Sauerstoff, und das Atomgewicht des Sauerstoffs ist 15,96 und das des Stickstoffs 14,01. Durch Nebeneinanderlagerung der Atome einfacher Stoffe entstehen chemische Verbindungen; es kann sich 1 Atom eines Elementes mit 1, 2, 3 u. s. w. eines anderen verbinden oder 2 Atome können mit 1, 2, 3 u. s. w. eines anderen zusammentreten; da aber das relative Gewicht der Atome durch das Verbindungs- oder Atomgewicht ausgedrückt wird, so können die chemischen Verbindungen nur in Vielfachen desselben erfolgen. So besteht Stickstoffmonoxid aus 1 Atom Sauerstoff verbunden mit 2 Atomen Stickstoff; lagert sich daran ein zweites Atom Sauerstoff, so bildet sich Stickstoffdioxid, und so durch weiteres Zutreten von je einem Atom Sauerstoff werden die Verbindungen Stickstofftrioxid, Stickstofftetroxid und Stickstoffpentoxid erhalten. Das kleinste Theilchen einer chemischen Verbindung besteht also aus einer Gruppe von mehreren Atomen, man nennt dasselbe Molecül und nimmt an, dass dasselbe nicht mechanisch theilbar ist, sondern nur durch chemische Vorgänge in einfache Atome zerlegt werden kann. So besteht das Molecül des Wassers aus 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff, und die Summe der Atomgewichte dieser Elemente $2 + 15{,}96 = 17{,}96$ giebt das Moleculargewicht des Wassers.

Sehr einfach gestalten sich die Verhältnisse, wenn die einfachen Körper sich im gasförmigen Zustande vereinigen, da die Volumgewichte der Elemente identisch mit den Atomgewichten sind, oder, was dasselbe sagt, die Atome im gasförmigen Zustande gleichen Raum erfüllen*). So ist das Volum-

*) Eine Ausnahme davon bilden Phosphor und Arsen, deren Dampfdichte das Doppelte des Atomgewichtes ist, und einige flüchtige

gewicht des Sauerstoffs gleich dem Atomgewichte 15,96; das Volumgewicht und Atomgewicht des Stickstoffs sind beide 14,01; das Volumgewicht des Chlors ist 35,37; das des Schwefeldampfes 31,98.

Das Volumgewicht einer Verbindung im gasförmigen Zustande ist halb so gross als das Moleculargewicht derselben, oder die Molecüle nehmen im gasförmigen Zustande den Raum von 2 Atomen Wasserstoff ein.

Das Moleculargewicht des Wassers $H_2O = 17{,}96$,

das Volumgewicht des Wasserdampfes $= \frac{17{,}96}{2} = 8{,}98$.

Das Moleculargewicht der Salzsäure $HCl = 36{,}37$,

das Volumgewicht des Salzsäuregases $= \frac{36{,}37}{2} = 18{,}185$.

Das Moleculargewicht des Ammoniaks $NH_3 = 17{,}01$,

das Volumgewicht des Ammoniakgases $= \frac{17{,}01}{2} = 8{,}5005$.

Das Zeichen für Wasser, H_2O, drückt also nicht bloss aus, dass es eine Verbindung von 2 Gewichtstheilen Wasserstoff und 15,96 Gewichtstheilen Sauerstoff ist, sondern auch, dass 2 Raumtheile Wasserstoff mit 1 Raumtheil Sauerstoff verbunden sind und 2 Raumtheile Wasserdampf gebildet haben.

Das Zeichen NH_3 zeigt, dass 2 Raumtheile Ammoniak 3 Raumtheile Wasserstoff und 1 Raumtheil Stickstoff enthalten, während HCl bedeutet, dass 1 Volum Chlor sich mit 1 Volum Wasserstoff zu 2 Raumtheilen Salzsäuregas vereinigt.

Wir haben oben gesehen, dass 28,02 Gewichtstheile Stickstoff sich mit 31,92 Theilen Sauerstoff zu Stickdioxid verbinden; das Volumgewicht dieser Verbindung ist aber 14,985, folglich ist das Moleculargewicht derselben 29,97, und dieselbe besteht aus 14,01 Gewichtstheilen Stickstoff und 15,96 Gewichtstheilen Sauerstoff oder 1 Volum von beiden Elementen und hat daher die Formel NO.

Von diesen Thatsachen ausgehend, kann man leicht das absolute Gewicht eines bestimmten Volums, z. B. 1 l, irgend

Metalle, wie Quecksilber und Zink, deren Atome im Gaszustande den zweifachen Raum des Wasserstoffatoms einnehmen und deren Dichte der Hälfte des Atomgewichts gleichkommt.

eines einfachen oder zusammengesetzten Gases berechnen, wenn man sich erinnert, dass 1 l Wasserstoff bei 0^0 und 760 mm Barometerstand 0,89578 g wiegt; man hat nur dieses Gewicht mit dem Volumgewicht des entsprechenden Gases zu multipliciren. Es wiegt demnach unter denselben Umständen:

1 Liter Sauerstoff	15,96 × 0,89578 = 1,4296	Gramme
1 Liter Stickstoff	14,01 × 0,89578 = 1,2549	„
1 Liter Schwefeldampf	31,98 × 0,89578 = 2,8647	„
1 Liter Wasserdampf	8,98 × 0,89578 = 0,8044	„
1 Liter Ammoniak	8,50 × 0,89578 = 0,7614	„

Stickstoff wird von Sauerstoff weder bei gewöhnlicher noch bei erhöheter Temperatur oxydirt; lässt man aber kräftige elektrische Funken längere Zeit durch trockne Luft schlagen, so vereinigen sich die zwei Gase, und rothe Dämpfe von Stickstofftetroxid treten auf; ist zugleich Wasser vorhanden, so nimmt dasselbe einen sauren Geschmack an, welcher von Salpetersäure herrührt; dieselbe Verbindung bildet sich auch bei Gewittern und ist oft im Regenwasser in geringer Menge enthalten. Da die Salpetersäure den Ausgangspunkt für die verschiedenen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs bildet, so wollen wir dieselbe zuerst betrachten.

Salpetersäure, HNO_3.

Moleculargewicht 62,89.

Wenn stickstoffhaltige organische Stoffe sich in Gegenwart der sogenannten Alkalien, wie Kali, Natron oder Kalk, langsam oxydiren, so bilden sich Verbindungen, welche man salpetersaure Salze oder Nitrate nennt, und welche sich von der Salpetersäure dadurch unterscheiden, dass sie an Stelle des Wasserstoffs ein Metall enthalten. Solche Nitrate finden sich im Quellwasser der oberen Bodenschichten in grösseren Städten, namentlich wenn die Quellen sich in der Nähe von Viehställen oder Senkgruben befinden, und da deren Gegenwart auf in Zersetzung begriffene organische Stoffe hindeutet, so ist solches

Wasser nicht als Trinkwasser geeignet, und namentlich ist dessen Gebrauch als Nahrungsmittel bei herrschenden Epidemien, wie Cholera, höchst gefährlich. Hierher gehört auch der sogenannte Mauersalpeter, der sich an kalkhaltigen Mauern von Viehställen häufig findet und hauptsächlich aus Calciumnitrat besteht. Kaliumnitrat oder Kalisalpeter, KNO_3, findet sich in warmen Ländern, namentlich Ostindien, in grosser Menge als Mineral und verdankt seine Entstehung der Zersetzung organischer Stickstoffverbindungen in kalihaltigem Boden. Nitriumnitrat, $NaNO_3$, gewöhnlich Chilisalpeter genannt, kommt in ungeheuren Lagern im südlichen Peru und Bolivia vor. Diese Nitrate benutzt man, um Salpetersäure darzustellen, indem man dieselben mit Schwefelsäure, H_2SO_4, erhitzt. Hierbei tritt doppelte Zersetzung ein, das Metall vertauscht seinen Platz mit der Hälfte des in der Schwefelsäure enthaltenen Wasserstoffs, wie die folgende Gleichung zeigt:

$$KNO_3 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} SO_4 = HNO_3 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\} SO_4,$$

und welche bedeutet, dass Kaliumnitrat mit Schwefelsäure zusammengebracht Salpetersäure und saures Kaliumsulfat geben. Eine andere Weise, solche Zersetzungen mittelst chemischer Formeln auszudrücken, besteht darin, dass man die Verbindungen, welche man zusammenbringt, unter einander schreibt, und dann durch eine Senkrechte den stattfindenden Austausch andeutet:

$$\begin{array}{r|l} SO_4H & H \\ K & NO_3. \end{array}$$

In den Laboratorien stellt man die Salpetersäure dar, indem man gleiche Gewichtstheile von Salpeter und Schwefelsäure in einer tubulirten Retorte mischt und dieselbe mit einer Gas- oder Weingeistflamme allmälig erhitzt. Die Salpetersäure verflüchtigt sich und wird in einer gut gekühlten Vorlage aufgefangen, während das nichtflüchtige saure Kaliumsulfat (saures schwefelsaures Kali) in der Retorte zurückbleibt (Fig. 20 a. f. S.).

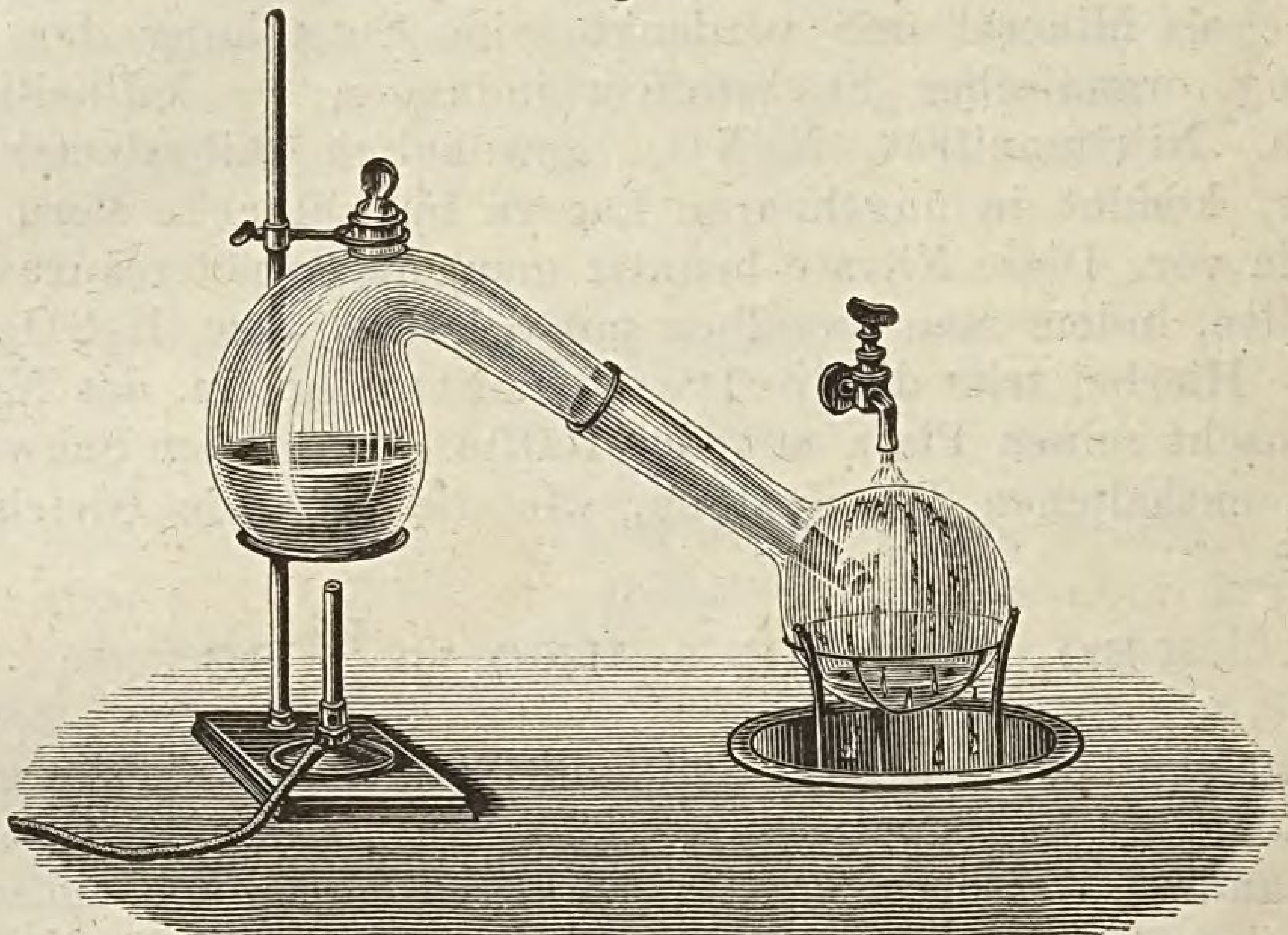
Fabrikmässig erhält man diese Verbindung durch Erhitzung der Substanzen in grossen gusseisernen Cylindern oder Kesseln; man nimmt dabei den wohlfeileren Chilisalpeter und nur die Hälfte der durch obige Gleichung gegebenen Menge von Schwefelsäure, indem man die Eisengefässe stärker als Glasgefässe erhitzen kann und das saure Natriumsulfat bei

höherer Temperatur nochmals Wasserstoff austauscht, wobei allerdings ein Theil Salpetersäure zersetzt wird:

$$\begin{array}{r|l} SO_4Na & H \\ Na & NO_3. \end{array}$$

Die überdestillirende Säure wird in Gefässen aus Steingut aufgefangen.

Fig. 20.



Reine Salpetersäure ist eine farblose rauchende Flüssigkeit, welche bei 15° das specifische Gewicht 1,53 hat. Gewöhnlich ist dieselbe gelb gefärbt, indem sie dem Lichte ausgesetzt sich langsam zersetzt, unter Freiwerden von Sauerstoff und Bildung von Wasser und Oxiden des Stickstoffs, welche die Säure gelb färben. Schneller geschieht dies beim Kochen und hierauf beruht es, dass die reine Säure keinen constanten Siedepunkt besitzt. Das Kochen fängt bei 86° an, aber der Siedepunkt steigt fortwährend, indem sich eine wasserhaltige Säure bildet, die bei höherer Temperatur kocht. Verdünnt man die concentrirte Säure mit wenig Wasser und destillirt, so geht zuerst eine stärkere Säure über; der Siedepunkt, welcher anfangs unter 100° liegt, steigt allmälig, bis er bei 120,5° constant wird; unterwirft man dagegen eine verdünnte Säure der Destillation, so geht zuerst eine schwächere Säure über, bis der Siedepunkt ebenfalls auf 120,5° stehen bleibt. Bei dieser Temperatur siedet unter dem Normaldrucke eine Säure, welche 68 Proc. HNO_3 enthält und das specifische Gewicht 1,414 hat, ohne Verände-

rung; bei schwachem Drucke dagegen eine schwächere und bei verstärktem Drucke eine stärkere Säure. Salpetersäure enthält 76,1 Proc. Sauerstoff; ein Theil davon wird leicht an oxydirbare Körper abgegeben, und dieselbe ist daher ein kräftiges Oxydationsmittel. Bringt man sie mit Kupfer oder Zinn zusammen, so bilden sich unter Aufbrausen rothe Dämpfe, indem die Metalle sich mit einem Theile des Sauerstoffs verbinden und gasförmige Oxide des Stickstoffs entweichen. Die blaue Farbe der Indigolösung verschwindet auf Zusatz von Salpetersäure; der Farbstoff wird durch Oxydation zerstört. Man benutzt diese Reaction sowie das Auftreten von rothen Dämpfen bei Zusatz von Kupferspänen, um die Gegenwart dieser Säure nachzuweisen. Eins der besten Reagentien füı Salpetersäure ist der Eisenvitriol (Eisensulfat); um geringe Spuren aufzufinden mischt man die zu prüfende Flüssigkeit mit dem gleichen Raumtheile concentrirter Schwefelsäure, lässt die Mischung erkalten und giesst eine Eisenvitriollösung mit der Vorsicht darauf, dass beide Flüssigkeiten sich nicht mischen; bei Gegenwart von Salpetersäure bildet sich an der Berührungsstelle ein dunkler Ring, welcher je nach der Menge der vorhandenen Säure mehr oder weniger intensiv gefärbt ist.

In der Salpetersäure haben wir das erste Beispiel aus der Reihe der wichtigen Verbindungen, welche unter dem Namen Säuren bekannt sind. Die meisten Säuren sind in Wasser löslich; dieselben haben einen sauren Geschmack und die Eigenschaft, blaues Lackmuspapier zu röthen. Alle Säuren enthalten Wasserstoff; derselbe ist entweder mit einem Elemente oder einer Gruppe von Elementen verbunden, und in letzterem Falle enthält diese Gruppe fast immer Sauerstoff und bildet eine Oxysäure. Alle Oxysäuren lassen sich auffassen als Wasser, in welchem Wasserstoff durch eine sauerstoffhaltige Atomgruppe ersetzt ist; so ist die Salpetersäure eine Oxysäure des Stickstoffs und kann betrachtet werden als $\left.\begin{matrix} NO_2 \\ H \end{matrix}\right\} O$. Wird der Wasserstoff einer Säure durch ein Metall ersetzt, so verschwinden die sauren Eigenschaften, und es entsteht ein Salz. Diese Ersetzung des Wasserstoffs kann auf verschiedene Weise stattfinden; wir haben schon oben gesehen, dass wenn Zink auf Schwefelsäure einwirkt, Wasserstoff frei wird; das Zink tritt dabei an dessen Stelle; es entsteht ein Salz, welches Zinksulfat genannt wird. Salze bilden sich ferner durch doppelte Zersetzung, wenn gewisse Hydroxide und Oxide der

Metalle mit Säuren zusammenkommen; setzt man z. B. zu der Flüssigkeit, welche man erhält, wenn Kalium auf Wasser einwirkt, und welche wie schon oben erwähnt Aetzkali oder Kaliumhydroxid enthält, Salpetersäure, so verschwindet bei einem gewissen Punkte sowohl der saure Geschmack der Säure, als der ätzende des Aetzkalis; die Lösung ist neutral und wirkt weder auf blaues noch auf rothes Lackmuspapier verändernd ein; sie enthält jetzt Kaliumnitrat:

$$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}NO_2\\K\end{matrix}\right\} O.$$

Die in Wasser löslichen Hydroxide, welche sich mit Säuren auf diese Weise umsetzen, werden Alkalien genannt; ihre Lösungen haben einen eigenthümlichen ätzenden Geschmack und die Eigenschaft, das durch Säuren geröthete Lackmus wieder blau zu färben; sie reagiren alkalisch. Den Säuren gegenüber ähnlich, wie diese Hydroxide, verhalten sich viele Metalloxide, welche man basische Oxide oder Basen nennt; Silberoxid, Ag_2O, z. B. löst sich in Salpetersäure auf und neutralisirt dieselbe, indem in Wasser lösliches Silbernitrat entsteht:

$$\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\} O + 2\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O + 2\left.\begin{matrix}NO_2\\Ag\end{matrix}\right\} O.$$

Fast alle salpetersauren Salze oder Nitrate sind in Wasser löslich; viele derselben finden, wie die Säure selbst, im Laboratorium des Chemikers sowohl als in Künsten und Gewerben Verwendung; die wichtigsten derselben werden bei den betreffenden Metallen näher beschrieben werden.

Stickstoffpentoxid oder Salpetersäureanhydrid.

N_2O_5. — Moleculargewicht 107,82.

Zur Darstellung dieser Verbindung bringt man ganz reine und concentrirte Salpetersäure in ein Becherglas und setzt dazu vorsichtig und unter guter Abkühlung reines Phosphorpentoxid, P_2O_5, ein fester weisser Körper, welcher sich beim Verbrennen von Phosphor in Sauerstoff oder Luft bildet. Dasselbe löst sich unter heftigem Zischen in der Säure auf; wenn weiter keine bemerkbare Einwirkung mehr stattfindet, so bringt man die syrupsdicke Flüssigkeit in eine ganz trockne Retorte, die mit einer gut anschliessenden Vorlage verbunden ist und destillirt den flüch-

tigsten Theil des Productes bei möglichst gelinder Wärme ab. Das Destillat besteht aus zwei Schichten; die obere, welche eine tief orangerothe Farbe hat, wird in ein dünnwandiges, enges Stöpselrohr gegossen und dasselbe durch Eis abgekühlt. Es scheiden sich bald Krystalle von Stickstoffpentoxid aus, die von einer tief orangerothen Mutterlauge umgeben sind, welche man abgiesst. Zur weiteren Reinigung schmilzt man die Krystalle wieder bei möglichst gelinder Wärme, kühlt dann wieder ab und giesst von der wieder entstandenen Krystallmasse den Rest der Mutterlauge ab.

Bei dieser Darstellung entzieht das Phosphorpentoxid der Salpetersäure die Elemente des Wassers und verbindet sich damit zu Phosphorsäure, H_3PO_4, welche nicht flüchtig ist und daher bei der Destillation zurückbleibt. Nebenbei wird ein Theil der Salpetersäure weiter zersetzt unter Bildung niederer Oxide des Stickstoffs, ähnlich wie bei der Destillation der concentrirten Säure für sich; diese Nebenproducte sind in der Mutterlauge enthalten.

Stickstoffpentoxid bildet sich auch, wenn man reines und trocknes Chlorgas über Silbernitrat, $AgNO_3$, leitet. Hierbei bildet sich zuerst neben Silberchlorid und freiem Sauerstoff eine sehr flüchtige Verbindung, welche Nitroxylchlorid, NO_2Cl, genannt wird:

$$\left.\begin{matrix}NO_2\\Ag\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = NO_2Cl + AgCl + O.$$

Das Nitroxylchlorid wirkt dann auf das überschüssige Silbernitrat weiter ein, unter Bildung von Stickstoffpentoxid:

$$\left.\begin{matrix}NO_2\\Ag\end{matrix}\right\}O + NO_2Cl = \left.\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}\right\}O + AgCl.$$

Das Stickstoffpentoxid bildet prismatische Krystalle, welche bei einer niedren Temperatur farblos sind, aber bei 15^0 bis 20^0 mehr oder weniger gelb gefärbt sind. Es schmilzt bei 30^0 zu einer dunkelgelben Flüssigkeit und zersetzt sich bei wenig höherer Temperatur langsam, beim schnellern Erhitzen aber unter Explosion in Stickstofftetroxid und Sauerstoff. Auch bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt es sich und sublimirt in verschlossenen Gefässen in Krystallen. Es ist ein sehr unbeständiger Körper, der sich nicht längere Zeit aufbewahren lässt, sondern nach einiger Zeit von selbst explodirt. Von Wasser wird es unter Erhitzung und Bildung von Salpetersäure zersetzt:

$$\left.\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\} O.$$

Das Stickstoffpentoxid wird gewöhnlich Salpetersäureanhydrid genannt, d. h. Salpetersäure minus Wasser; unter einem Anhydrid versteht man ein Oxid, das sich mit Wasser zu einer Säure umsetzt. Mit concentrirter Salpetersäure verbindet sich das Anhydrid zu einer Verbindung, welche auch bei der Darstellung des Anhydrid mit Phosphorpentoxid entsteht und in der schwereren Flüssigkeitsschicht sich findet. Dieselbe hat die Zusammensetzung $N_2O_5 + 2HNO_3$ und bildet eine rauchende, etwas ölige Flüssigkeit, die bei -5^0 krystallinisch erstarrt. Sie ist nicht unzersetzt flüchtig und zersetzt sich beim Aufbewahren von selbst unter Explosion.

Stickoxidul oder Stickstoffmonoxid, N_2O.

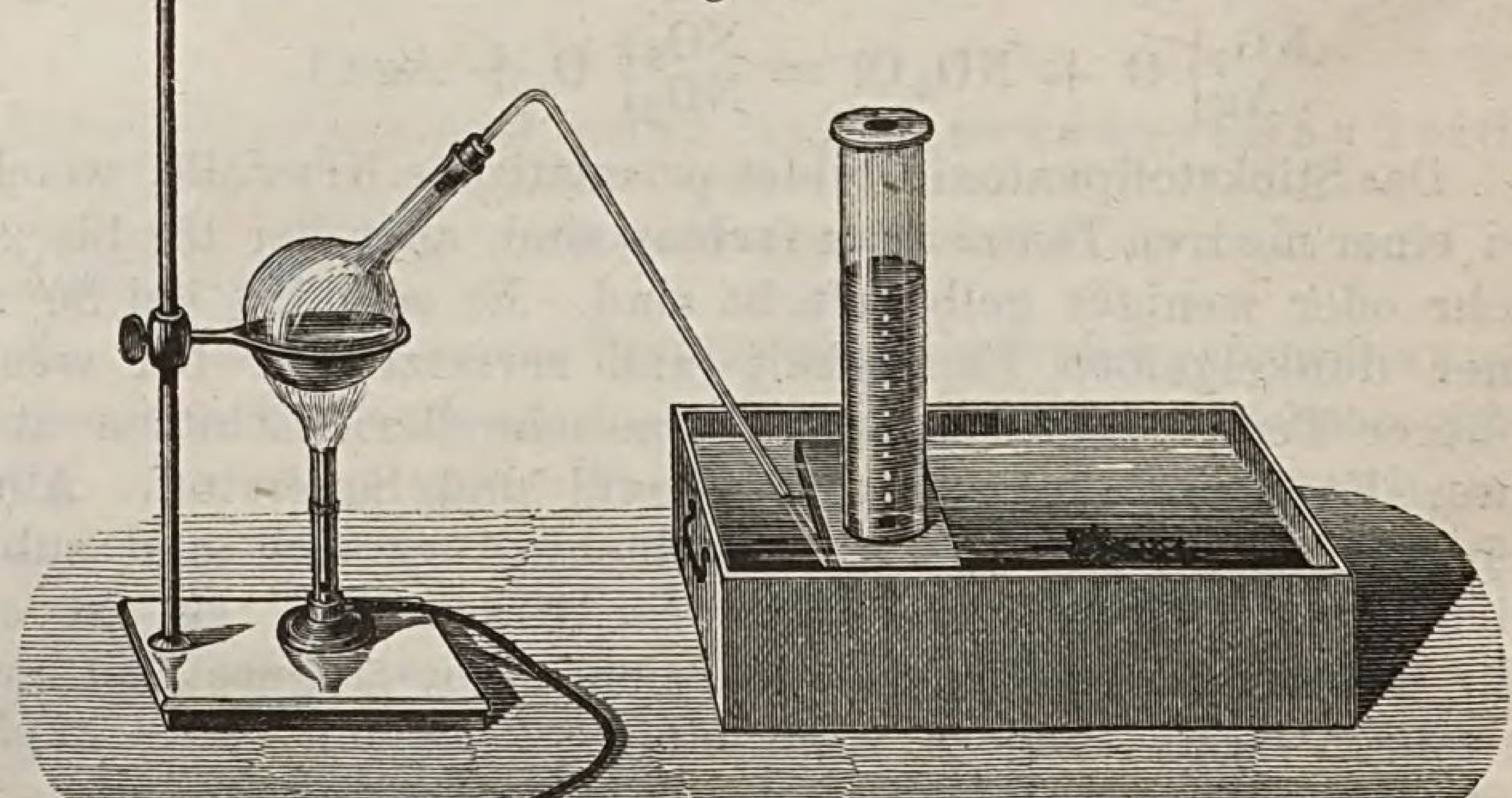
Moleculargewicht 43,98. — Volumgewicht 21,99.

Bringt man Zink mit kalter, sehr verdünnter Salpetersäure zusammen, so wird derselben ein Theil des Sauerstoffs entzogen unter Bildung von Wasser und Zinknitrat, und es entsteht Stickoxidul. Gewöhnlich aber stellt man diese Verbindung dar durch Erhitzen von Ammoniumnitrat, NH_4NO_3, welches dabei in Stickoxidul und Wasser zerfällt:

$$N_2O = \begin{array}{c|c}NO & OO\\ N & H_4\end{array} = 2H_2O.$$

Man bedient sich dabei eines ähnlichen Apparates wie zur Darstellung von Sauerstoff (Fig. 21).

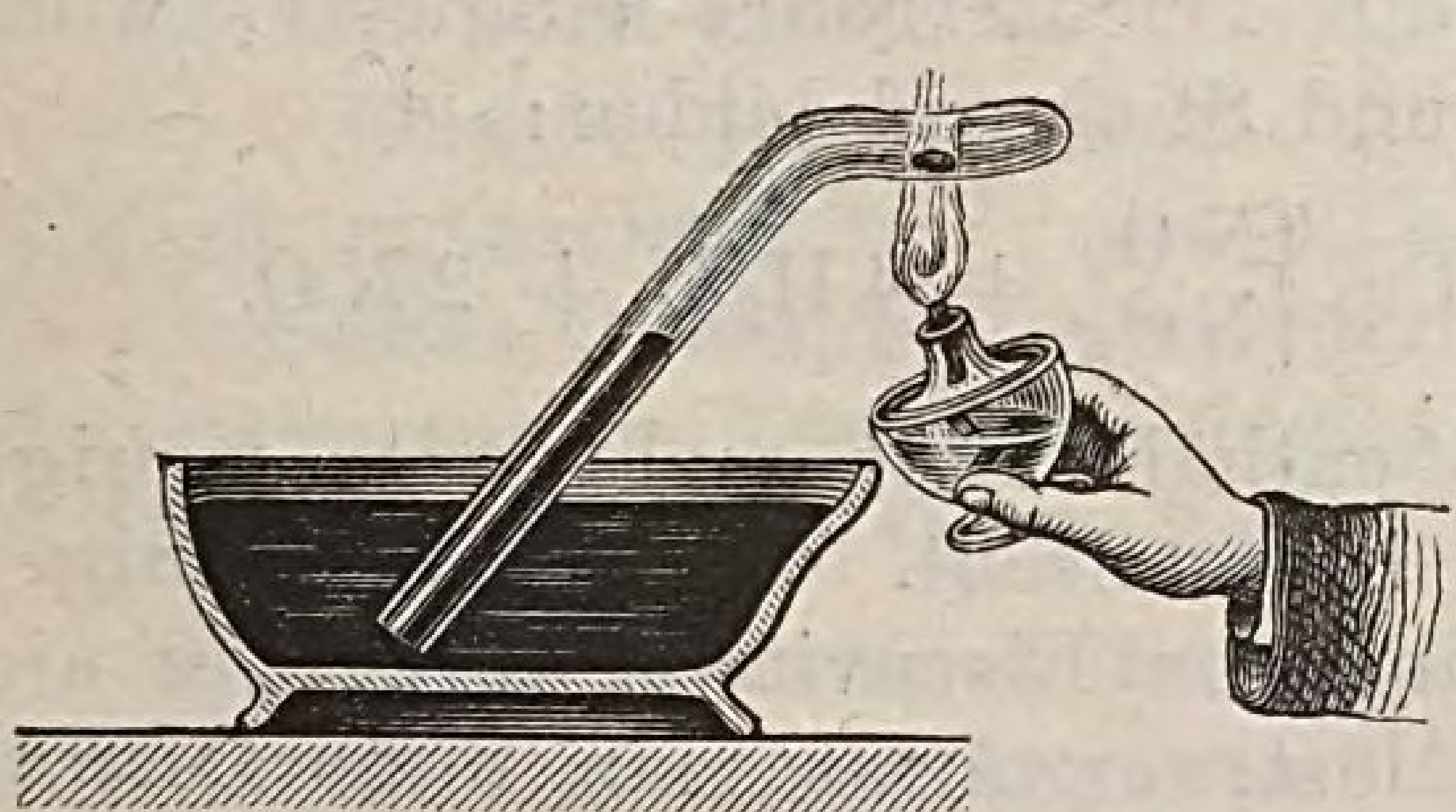
Fig. 21.



Es ist ein farbloses und geruchloses Gas, welches schwach süsslich schmeckt. Von Wasser wird dasselbe in ziemlicher Menge absorbirt, und zwar mehr von kaltem als von warmem; 1 Raumtheil Wasser löst bei 0^0 1,305 Raumtheile, bei 24^0 nur 0,608 Raumtheile auf, weshalb man das Gas am besten über warmem Wasser auffängt. Von den vorhergehenden Gasen unterscheidet es sich dadurch, dass es sich zu einer Flüssigkeit verdichtet, wenn man es bei 0^0 einem Drucke von 30 Atmosphären unterwirft oder unter dem gewöhnlichen Luftdrucke auf -88^0 abkühlt; in anderen Worten, die Tension des Gases ist gleich 1 Atmosphäre bei -88^0 und gleich 30 Atmosphären bei 0^0. Bei -115^0 erstarrt die Flüssigkeit zu einer eisähnlichen Masse. Lässt man die Flüssigkeit im luftverdünnten Raume unter der Glocke der Luftpumpe rasch verdunsten, so fällt die Temperatur auf -140^0. Das specifische Gewicht des Gases ist 1,527; 1 l wiegt bei Normaldruck und Temperatur 1,972 g.

Bringt man einen glimmenden Holzspan in das Gas, so entzündet sich derselbe wie in Sauerstoff; Phosphor verbrennt darin mit grossem Glanze; eine schwach brennende Schwefelflamme aber erlischt in dem Gase, während eine starke Schwefelflamme lebhaft fortbrennt. Es beruht dies darauf, dass das Gas beim Erhitzen in Stickstoff und Sauerstoff zerfällt und der letztere das Brennen unterhält; eine kleine Schwefelflamme entwickelt nicht Wärme genug, um das Gas zu zerlegen, wohl aber eine stärkere. Beim Einathmen ruft es einen eigenthümlichen Zustand der Berauschung hervor, weshalb es auch in früherer Zeit den Namen Lustgas erhielt; dabei stellt sich eine vollständige Gefühllosigkeit gegen Schmerz ein. Dieser Zustand dauert nur sehr kurze Zeit an und ist ohne alle üblen Folgen. Man wendet daher dieses Gas, statt des Chloroforms, bei kürzeren chirurgischen Operationen, namentlich beim Ausziehen von Zähnen, an.

Fig. 22.



Die Zusammensetzung dieser Verbindung lässt sich leicht durch Analyse feststellen. Zu diesem Zwecke bringt man ein bestimmtes Volum in eine mit Quecksilber abgesperrte, gebogene Röhre (Fig. 22), in deren oberem

Theil sich ein Stückchen Kalium befindet; man verschliesst dann das offene Ende der Röhre mit dem Daumen und erhitzt das Kalium mit einer Flamme; dasselbe verbrennt zu Kaliumoxid, und reiner Stickstoff bleibt zurück, welcher nach dem Erkalten genau denselben Raum einnimmt, als das ursprüngliche Gas; 2 Raumtheile Stickoxidul enthalten also 2 Raumtheile Stickstoff oder in 43,98 Gewichtstheilen der Verbindung sind 2 × 14,01 = 28,02 Gewichtstheile Stickstoff enthalten, und der damit verbundene Sauerstoff wiegt demnach 15,96 Gewichtstheile; seine Formel ist folglich N_2O.

Untersalpetrige Säure, HNO.

Fügt man Natriumamalgam (eine Verbindung von Natrium und Quecksilber) zu einer Lösung von Natriumnitrat oder Ammoniumnitrat, so entzieht der freiwerdende Wasserstoff dem Nitrat zwei Atome Sauerstoff und es bildet sich das Natriumsalz der untersalpetrigen Säure oder Natriumhyponitrit, NaNO. Dieses Salz ist nur in wässeriger Lösung bekannt; man kennt aber andere Hyponitrite in fester Form, wie das Silbersalz, AgNO, welches ein gelbes, in Wasser unlösliches Pulver bildet; dagegen ist die freie untersalpetrige Säure bis jetzt nicht isolirt worden, da, wenn man eins ihrer Salze mit einer Säure zersetzt, sie in Stickstoffmonoxid und Wasser zerfällt:

$$2HNO = H_2O + N_2O.$$

Stickstoffdioxid, NO.

Moleculargewicht 29,97. — Volumgewicht 14,985.

Ein farbloses Gas, welches sich durch Einwirkung von mässig concentrirter Salpetersäure auf viele Metalle bildet. Man stellt es gewöhnlich dar, indem man Kupferdrehspäne in einen dem zur Wasserstoffdarstellung ähnlichen Apparat bringt und Salpetersäure durch die Trichterröhre eingiesst, wobei sich Wasser, Kupfernitrat und Stickoxid bilden:

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu\begin{cases}NO_3\\NO_3\end{cases} + 4H_2O + 2NO.$$

Das so erhaltene Gas enthält stets mehr oder weniger Stickstoff und Stickoxidul beigemischt. Um es zu reinigen, leitet man es in kalte Lösung von Eisenvitriol, in der es sich mit schwarzbrauner Farbe löst; erwärmt man diese Lösung,

so entweicht reines Stickoxid, als farbloses Gas. Durch brennende Körper wird es unter Freiwerden von Stickstoff zerlegt, erfordert aber dabei eine höhere Temperatur als Stickstoffmonoxid; brennender Schwefel erlischt deshalb darin; hellbrennender Phosphor oder weissglühende Holzkohle aber verbrennen in dem Gase mit starkem Glanze. Die Analyse dieser Verbindung kann auf dieselbe Weise wie die des Stickoxidul ausgeführt werden, wobei 1 Volum $\frac{1}{2}$ Volum Stickstoff giebt; das Volumgewicht des Gases ist 14,985, folglich das Gewicht des Molecüls, oder von 2 Volumina 29,97; hiervon ab 1 Volum oder 14,01 Gewichtstheile Stickstoff bleiben 15,96 Gewichtstheile Sauerstoff, und die Molecularformel ist daher NO; dieselbe ist die Hälfte der oben unter den Stickstoffoxiden aufgeführten; es ist dies in Uebereinstimmung mit dem Gesetze, dass die Molecüle im Gaszustande den Raum von 2 Atomen Wasserstoff erfüllen. Die physikalischen Eigenschaften der Verbindung deuten ebenfalls darauf hin, dass dieselbe eine einfachere Constitution als Stickoxidul besitzt; so verdichtet es sich noch nicht bei $+ 8^0$ unter einem Druck von 270 Atmosphären; aber wenn man es bei $- 11^0$ dem Druck von 104 Atmosphären aussetzt, so verflüssigt es sich. Ebenso die chemischen Eigenschaften, die grössere Beständigkeit beim Erhitzen, sprechen für die einfachere Formel, indem es ein allgemeines Gesetz ist, dass bei analogen Verbindungen die einfacher zusammengesetzten viel schwerer die flüssige oder feste Form annehmen und hartnäckiger der Zersetzung widerstehen, als die von mehr complicirter Zusammensetzung. Das specifische Gewicht des Gases ist 1,039; 1 l wiegt bei Normaldruck und Temperatur 1,343 g.

Stickstofftrioxid oder Salpetrigsäureanhydrid, N_2O_3.

Moleculargewicht 75,96.

Dieses Oxid bildet sich, wenn man Arsentrioxid, As_2O_3, mit verdünnter Salpetersäure gelinde erwärmt, rothbraune Dämpfe entwickeln sich, die sich in einer Kältemischung zu einer blauen Flüssigkeit verdichten, während Arsensäure im Entwickelungsgefässe zurückbleibt:

$$As_2O_3 + 2\,HNO_3 + 2\,H_2O = N_2O_3 + 2\,H_3AsO_4.$$

Die so dargestellte Verbindung ist jedoch nicht rein, sondern enthält immer eine gewisse Menge von Stickstofftetroxid.

Reines Stickstofftrioxid erhält man, wenn man den Dampf von Stickstofftetroxid gemischt mit Dioxid durch eine erhitzte Glasröhre leitet und das Product in einer mit einer Kältemischung umgebenen Vorlage verdichtet:

$$N_2O_4 + N_2O_2 = 2 N_2O_3.$$

Es ist eine tiefblaue, bewegliche Flüssigkeit, die bei — 10° eine prächtig indigoblaue Farbe annimmt. Obgleich dieser Körper sich erst bei einer hohen Temperatur bildet, so ist er doch eine höchst unbeständige Verbindung; schon bei — 2° fängt sie sich an zu zersetzen unter Entweichen von Stickstoffdioxid und zerfällt beim gelinden Erwärmen vollständig in diese Verbindung und Stickstofftetroxid.

Stickstofftrioxid löst sich in eiskaltem Wasser zu einer blauen Flüssigkeit, welche man als eine Lösung von salpetriger Säure, HNO_2, betrachten muss; diese Verbindung ist sehr wenig beständig und zerfällt beim gelinden Erwärmen in Salpetersäure, Stickoxid und Wasser:

$$3 NO_2H = NO_3H + 2 NO + H_2O.$$

Die Salze dieser Säure sind dagegen sehr beständig; Kaliumnitrit erhält man durch Erhitzen von Kaliumnitrat, welches dabei 1 Atom Sauerstoff abgiebt, oder wenn Stickstofftrioxid in eine Lösung von Aetzkali geleitet wird:

$$\left.\begin{matrix}NO\\NO\end{matrix}\right\} O + 2 \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\} O = 2 \left.\begin{matrix}NO\\K\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O.$$

Stickstofftrioxid steht daher in derselben Beziehung zu den Nitriten, wie das Pentoxid zu den Nitraten und das Monoxid zu den Hyponitriten.

Stickstofftetroxid, NO_2.

Moleculargewicht 45,93. — Volumgewicht 22,965.

Die rothen Dämpfe, welche entstehen, wenn Stickstoffdioxid sich mit einem Ueberschuss von Luft mischt, bestehen aus dieser Verbindung, welche auch Stickstoffperoxid genannt wird. Rein erhält man dieselbe durch Erhitzen von trocknem Bleinitrat, welches dabei in Bleioxid, Sauerstoff und Stickstoffperoxid zerfällt:

$$Pb(NO_3)_2 = PbO + 2 NO_2 + O.$$

Um grössere Mengen darzustellen, behandelt man Arsentrioxid mit 60procent. Salpetersäure; die rothbraunen Dämpfe ver-

dichten sich beim Abkühlen zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit, einem Gemisch von viel Tetroxid mit wenig Trioxid, in welches man Sauerstoff leitet, welches sich mit dem Trioxid zu Tetroxid verbindet.

Stickstofftetroxid ist eine dunkelgelbe Flüssigkeit, welche bei 22⁰ siedet und einen rothbraunen Dampf bildet, dessen Farbe um so dunkler wird, je höher die Temperatur ist; bei starkem Abkühlen wird die flüssige Verbindung fast farblos und erstarrt zu farblosen Krystallen, welche bei — 9⁰ schmelzen. Mit Wasser zusammengebracht, zersetzt sich das Stickstofftetroxid, je nach Menge desselben und Temperatur, entweder zu Stickstofftrioxid und Salpetersäure oder Stickoxid und Salpetersäure; der Dampf nimmt deshalb in feuchter Luft eine saure Reaction an; man hielt daher diese Verbindung früher für eine Säure, und gab ihr den Namen Untersalpetersäure. Das specifische Gewicht des Gases ist 1,59, woraus sich das Moleculargewicht 45,93 berechnet.

Leitet man Dämpfe von Stickstofftetroxid gemischt mit Chlor durch eine erhitzte Glasröhre, so bildet sich das unter Stickstoffpentoxid erwähnte Nitroxylchlorid, NO_2Cl. Es ist eine gelbliche Flüssigkeit, die schon bei — 5⁰ siedet.

Stickstoff und Wasserstoff.

Ammoniak, NH_3.

Moleculargewicht 17,01. — Volumgewicht 8,5.

Der Stickstoff bildet mit Wasserstoff nur eine Verbindung, das Ammoniak, NH_3; dasselbe entsteht, aber nur schwierig, wenn man die dunkle, elektrische Entladung durch ein Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff gehen lässt.

Wird Salpetersäure oder ein lösliches Nitrat in eine Flüssigkeit gebracht, in welcher sich Wasserstoff entwickelt, so verbindet sich ein Theil des freiwerdenden Wasserstoffs mit dem Sauerstoff zu Wasser und ein anderer Theil mit dem Stickstoff zu Ammoniak. Ammoniak bildet sich ferner immer, wenn stickstoffhaltige, organische Stoffe in Zersetzung übergehen; entweder langsam durch Fäulniss oder schneller beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen (trockne Destillation). Die unter dem Namen Salmiak bekannte Verbindung des Ammoniaks wurde zuerst aus Asien nach Europa eingeführt und arme-

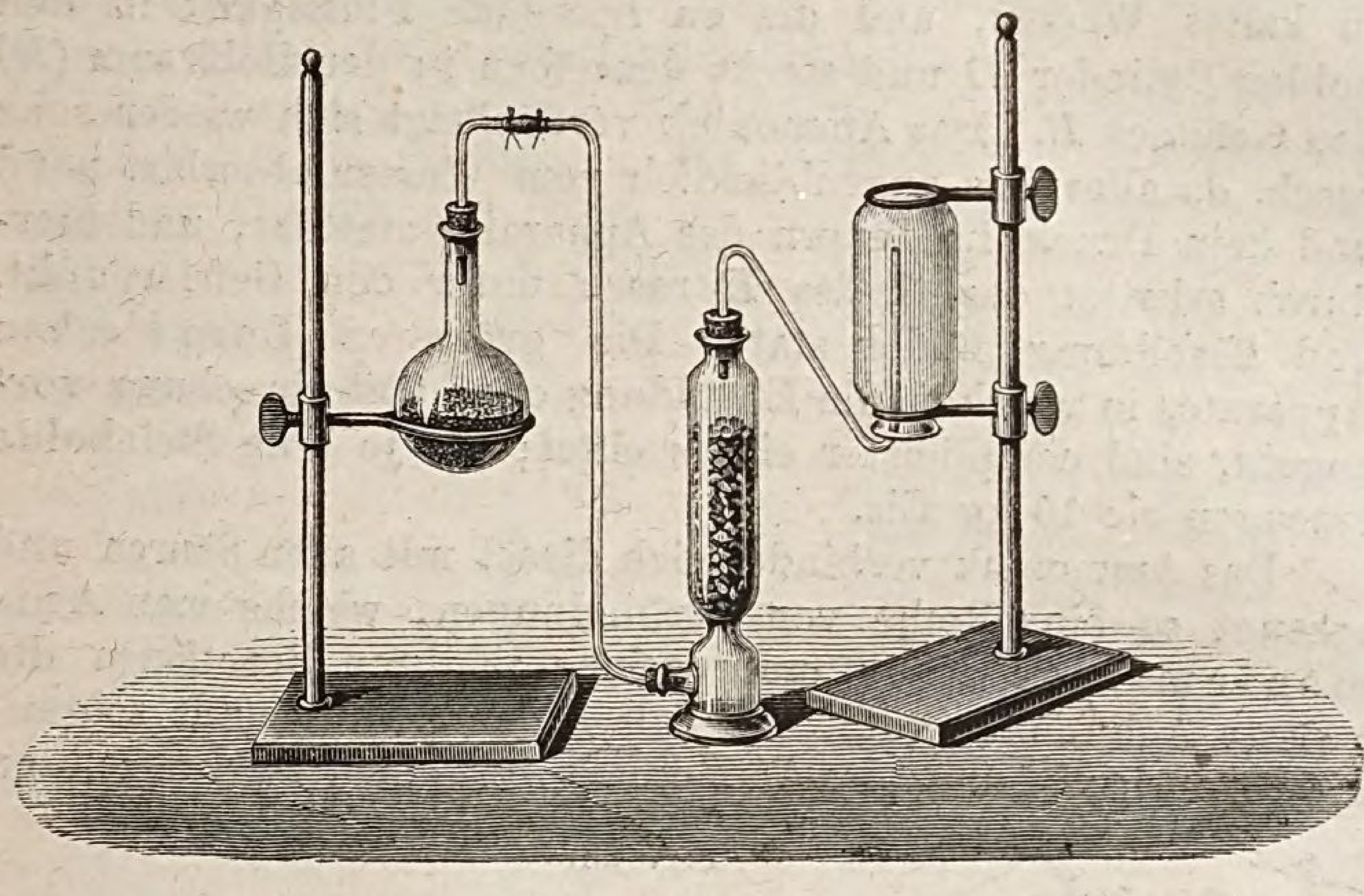
nisches Salz (*Sal armeniacum*) genannt; wahrscheinlich stammte derselbe von den dortigen Vulcanen; er wurde aber auch schon frühe in Aegypten aus Kameelurin dargestellt und der ursprüngliche Namen später in *Sal ammoniacum* verändert, womit man ursprünglich das in der Nähe der Ruinen des Tempels von Jupiter Ammon vorkommende Steinsalz bezeichnete. Ammoniakverbindungen sind in reichlicher Menge im Guano enthalten; die Hauptquelle ist aber jetzt das bei der Bereitung von Leuchtgas aus Steinkohlen erhaltene Ammoniakwasser. Steinkohle enthält gegen 2 Proc. Stickstoff, der beim Erhitzen zum grössten Theile in Form von Ammoniak entweicht, welches sich im wässerigen Destillate löst. Dieses Ammoniakwasser wird mit Salzsäure versetzt und eingedampft, und so der im Handel vorkommende Salmiak, NH_4Cl, erhalten. Um reines Ammoniak darzustellen, erhitzt man zu Pulver gelöschten Aetzkalk (Calciumoxid) mit Salmiak in einem Glaskolben; es bilden sich dabei Wasser, Calciumchlorid und Ammoniak, welches als Gas entweicht:

$$\begin{array}{c|c|l} Ca & O & \\ Cl & H & NH_3 \\ Cl & H & NH_3. \end{array}$$

Ammoniak ist ein farbloses Gas, welches einen eigenthümlichen, starken, stechenden Geruch hat, vermittelst dessen man die kleinsten Mengen desselben entdecken kann; es ist leichter als Luft und hat das specifische Gewicht 0,586; man kann dasselbe daher in einer Flasche mit abwärts gerichtetem Halse durch Verdrängung auffangen (Fig. 23); will man es ganz frei von Luft haben, so muss es über Quecksilber aufgesammelt werden, da es in Wasser ausserordentlich löslich ist; 1 g Wasser löst bei 0° 0,875 g oder 1148 cbcm und bei 20° 0,526 g oder 681,8 cbcm unter dem Normaldrucke auf. Füllt man ein Gefäss mit dem trocknen Gase und bringt es mit der Oeffnung unter Wasser, so dringt dasselbe so rasch in das Gefäss ein, als ob dasselbe luftleer wäre. Die wässerige Lösung des Gases ist unter dem Namen S a l m i a k g e i s t bekannt und wird im Grossen durch Einleiten des Gases in kalt gehaltenes Wasser dargestellt. Unter einem Druck von 7 Atmosphären verdichtet sich bei mittlerer Temperatur das Ammoniakgas zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei 33,7° siedet und bei — 75° zu einer eisähnlichen Masse erstarrt. Das durch Druck verflüssigte Ammoniak hat neuerdings technische Verwendung gefunden, um Eis künstlich darzustellen;

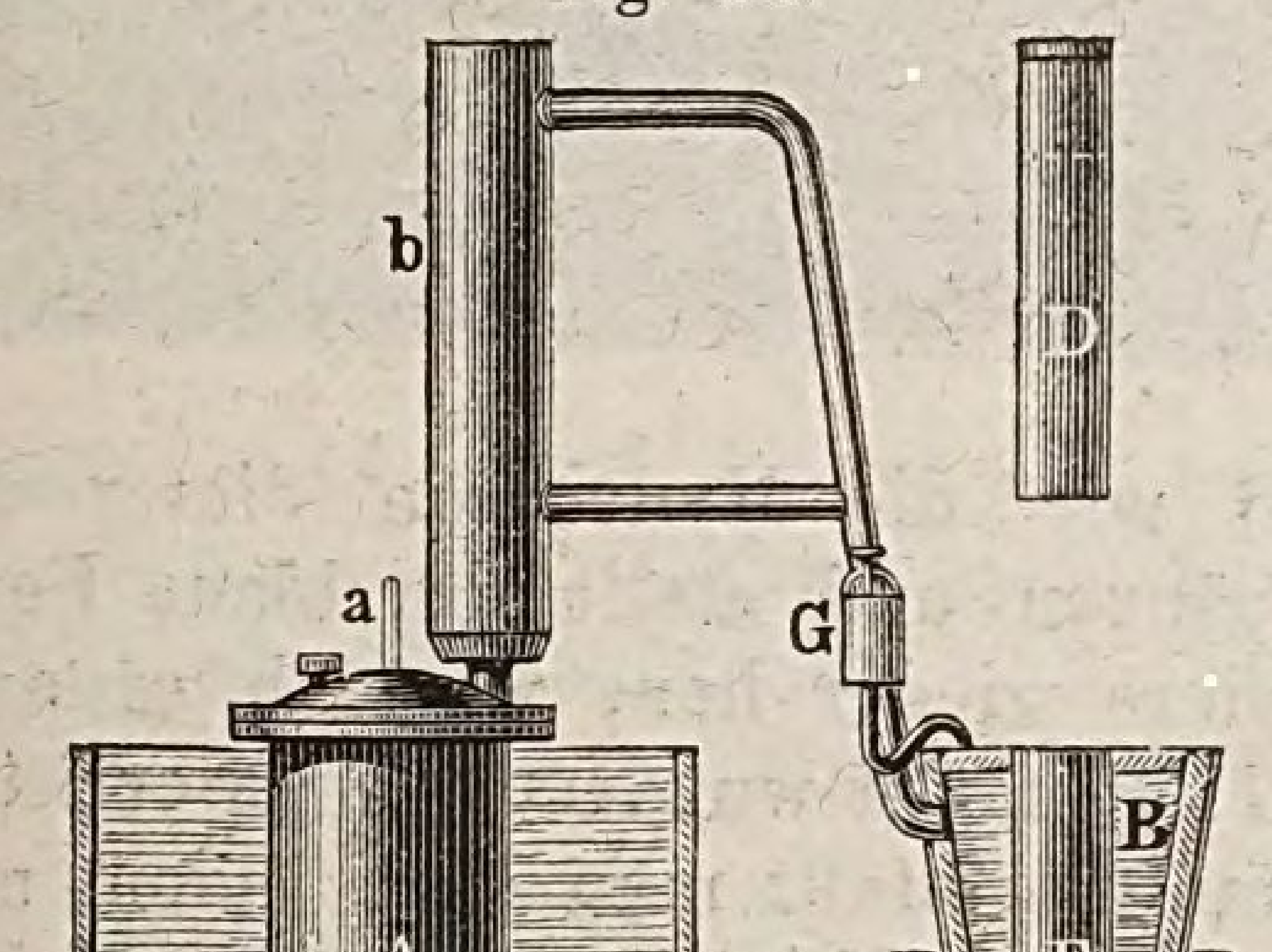
diese Anwendung stützt sich auf das Gesetz der latenten Wärme. Verdampft nämlich eine Flüssigkeit rasch ohne Zu-

Fig. 23.



fuhr von äusserer Wärme, so tritt starke Abkühlung ein, indem die zur Dampfbildung nöthige Wärme aus einem Theile

Fig. 24.

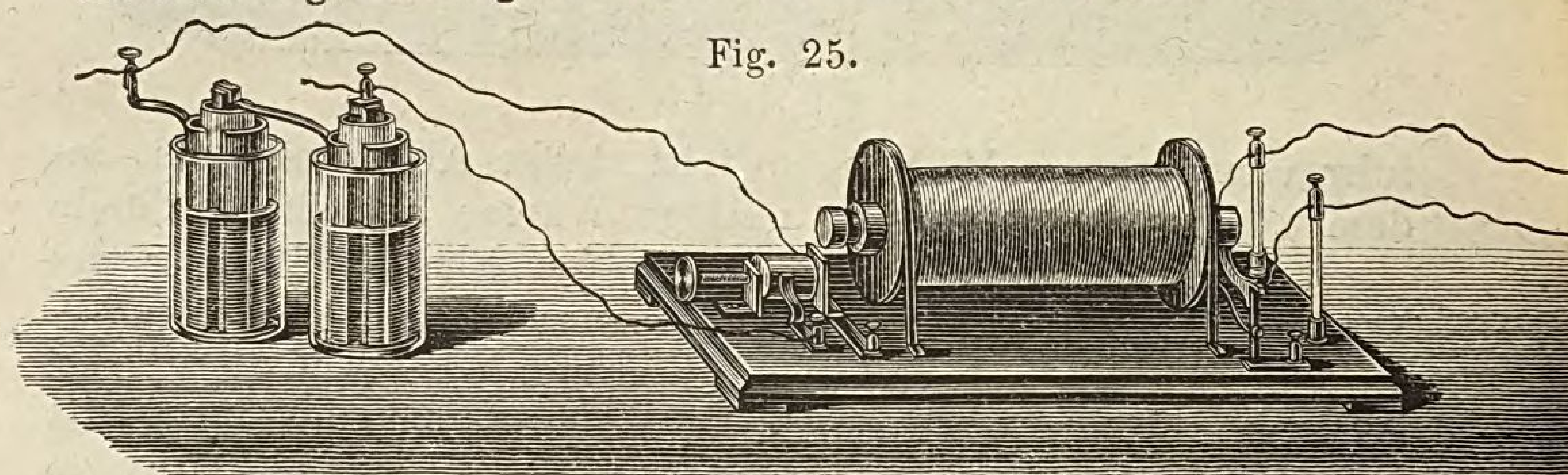


der Flüssigkeit oder deren Umgebung entnommen wird, und diese Temperaturerniedrigung ist um so bedeutender, je niedriger der Siedepunkt der Flüssigkeit ist, und je rascher dieselbe sich in Dampf verwandelt. Die Carré'sche Eismaschine (Fig. 24) besteht aus zwei starken, eisernen Gefässen, welche mit einer gebogenen Röhre verbunden sind. Der Cylinder *A* enthält eine bei 0⁰ gesättigte, wässerige Ammoniaklösung; dieselbe wird allmälig erwärmt und zugleich das Gefäss *B* durch kaltes Wasser gut gekühlt; das Ammoniak wird durch die Wärme aus der Lösung ausgetrieben und verdichtet sich,

sobald der Druck im Innern über 7 Atmosphären gestiegen ist, in dem doppeltwandigen *B*. Ist so das meiste Ammoniak aus der Lösung ausgetrieben, so bringt man den Cylinder *A* in kaltes Wasser, und die zu frierende Flüssigkeit in den hohlen Cylinder *D* und steckt denselben in den Hohlraum (*E*) des Gefässes *B*. Das Ammoniak verflüchtigt sich wieder sehr rasch, da alles Gas augenblicklich vom Wasser absorbirt wird und kein Druck im Innern des Apparates statthat, und hierdurch erkaltet das Gefäss *B* rasch unter den Gefrierpunkt, und Eisbildung findet statt. Die grösseren Carré'schen Apparate, in welchen die Eisbildung ohne Unterbrechung vorangeht, sind complicirter eingerichtet; für je 1 kg Steinkohle erzeugen sie 10 kg Eis.

Das Ammoniak verbindet sich direct mit allen Säuren und erzeugt so eine Reihe von Verbindungen, welche man Ammoniumsalze nennt, und welche in ihren Reactionen die grösste Aehnlichkeit mit den Salzen der Alkalimetalle zeigen; die wässerige Lösung des Ammoniaks hat einen stark ätzenden

Fig. 25.



Geschmack (Aetzammoniak) wie die Hydroxide dieser Metalle; dieselbe neutralisirt Säuren und stellt die blaue Farbe des gerötheten Lackmuspapiers wieder her, weshalb es auch früher flüchtiges Alkali genannt wurde. Das unter Stickoxidul erwähnte Ammoniumnitrat stellt man dar, indem man Salpetersäure mit Ammoniak neutralisirt und die Flüssigkeit zur Krystallisation eindampft:

$$NH_3 + HNO_3 = NH_4NO_3.$$

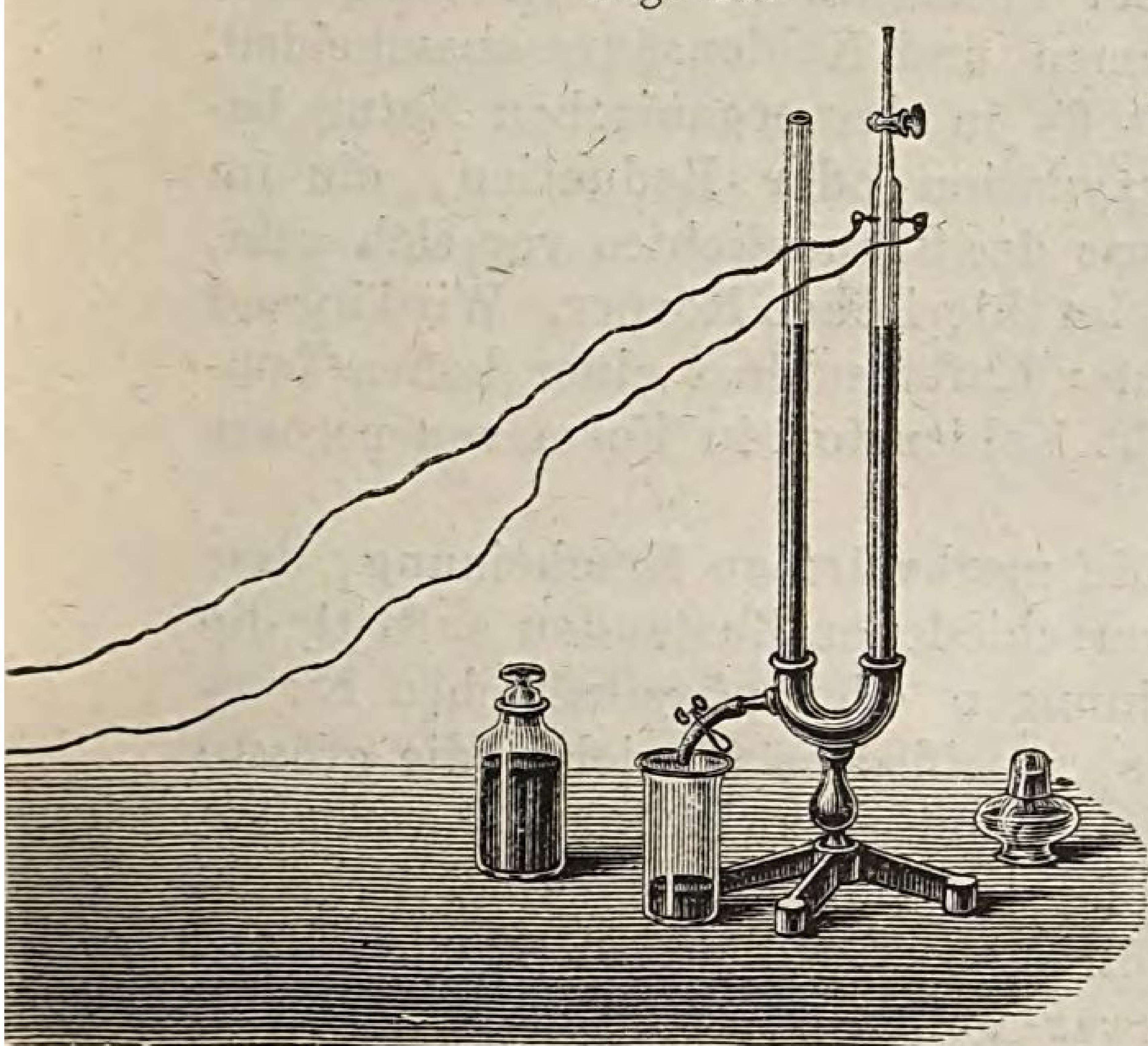
Ammoniakgas brennt nicht in der Luft, lässt sich aber in Sauerstoffgas entzünden und verbrennt mit grüngelber Flamme zu Wasser und Stickstoff.

Leitet man Ammoniak durch eine rothglühende Porcellanröhre, die mit Porcellanscherben oder Bimsstein gefüllt ist, so

zerfällt es in Stickstoff und Wasserstoff; dieselbe Zersetzung tritt ein, wenn man kräftige elektrische Funken längere Zeit durch das Gas schlagen lässt; 2 Raumtheile Ammoniak liefern dabei 1 Raumtheil Stickstoff und 3 Raumtheile Wasserstoff, woraus sich die Molecularformel NH_3 ergiebt.

Um letzteren Versuch anzustellen, bringt man das Ammoniak über Quecksilber in den geschlossenen Schenkel der U-Röhre (Fig. 25) und giesst in den offenen Schenkel so viel Quecksilber, dass es in beiden in gleicher Höhe steht. Man lässt dann den Funkenstrom der Inductionsmaschine durch das Gas schlagen und sieht, wie sich das Volumen derselben allmälig vergrössert. Wenn dasselbe nicht mehr zunimmt, so lässt man aus dem unteren Hahn der U-Röhre so lange Quecksilber ausfliessen, bis dasselbe im offenen Schenkel wieder so hoch steht, als im geschlossenen, und findet nun, dass das ursprüngliche Volum sich verdoppelt hat. Giesst man jetzt in den offenen Schenkel etwas Quecksilber und lässt aus dem obern Hahn der U-Röhre Gas austreten, so findet man, dass der stechende Geruch des Ammoniaks verschwunden ist, während die Gegenwart von freiem Wasserstoff sich dadurch kundgiebt, dass das Gas sich entzünden lässt.

Fig. 25.



Kohlenstoff (*Carbon*).

Atomgewicht 11,97 = C.

Der Kohlenstoff ist ein fester Körper, welcher bei der höchsten Temperatur, die man künstlich hervorbringen kann, weder schmilzt noch sich verflüchtigt; er findet sich im reinen Zustande in der Natur in zwei völlig verschiedenen Formen als Diamant und als Graphit und mit Sauerstoff verbunden als Kohlendioxid (gewöhnlich Kohlensäure genannt). Kohlensaure

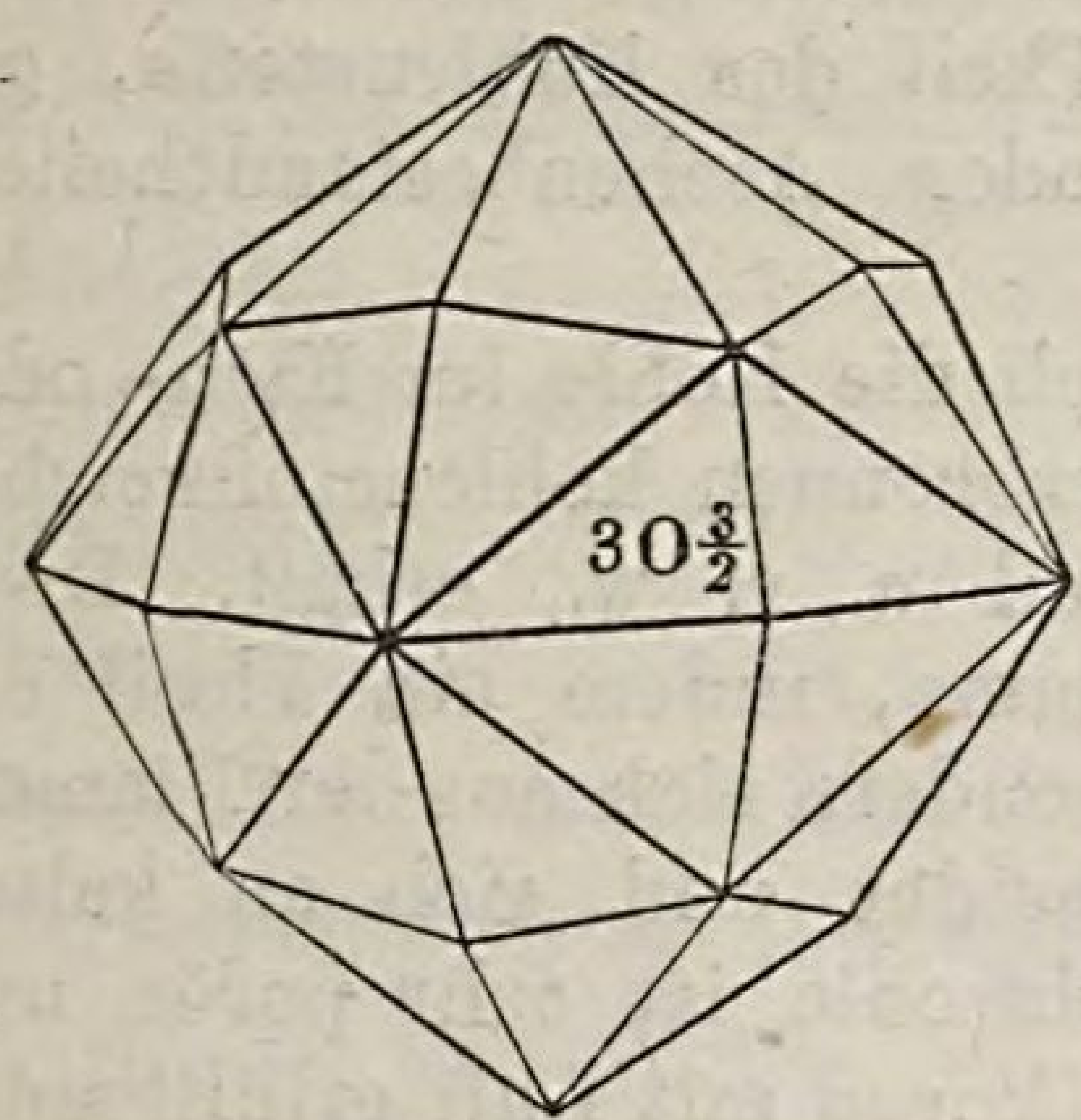
Salze oder Carbonate bilden häufig ganze Gebirgsformationen, wie Calciumcarbonat, das als Marmor, Kreide, Kalkstein u. s. w. auftritt, und Calciummagnesiumcarbonat, welches das unter dem Namen Dolomit bekannte Gestein bildet. Kohlenstoff ist ferner der wichtigste und charakteristischste Bestandtheil des Thier- und Pflanzenkörpers. Es wurde schon früher erwähnt, dass die Pflanzen Kohlensäure aus der Luft aufnehmen und im Lichte wieder Sauerstoff abgeben, und dieses scheint die einzige Quelle zu sein, aus der sie den zu ihrem Aufbau nöthigen Kohlenstoff entnehmen, während die Thiere, welche direct oder indirect aus der Pflanzenwelt ihre Nahrung entnehmen, Sauerstoff aufnehmen und Kohlensäure ausscheiden. Der Kreislauf des Kohlenstoffs in der organischen Natur beruht also auf einer Desoxydation oder Reduction, die im Pflanzenkörper unter Einfluss des Sonnenlichtes vor sich geht, und einer Wiederoxydation im thierischen Körper. Wird irgend ein organisches Gebilde unter Luftabschluss einer hohen Temperatur ausgesetzt, so bleibt Kohlenstoff in Form von poröser Kohle zurück.

Wir haben also hier die merkwürdige Erscheinung, dass dasselbe Element in drei verschiedenen Zuständen auftritt, die in ihren äusseren Erscheinungen oder physikalischen Eigenschaften, wie Härte, Farbe, specifisches Gewicht, die grösste Verschiedenheit zeigen; in chemischer Beziehung verhalten sich aber dieselben ganz identisch; alle drei geben bei Verbrennung in Sauerstoff dieselbe Verbindung, Kohlendioxid (Kohlensäure), und zwar geben 11,97 Theile Diamant, Graphit oder Kohle genau 43,98 Theile Kohlendioxid. Eine ähnliche Erscheinung hatten wir schon bei Sauerstoff, der als gewöhnlicher und als activer Sauerstoff oder Ozon auftritt; man bezeichnet diese Erscheinung, welche sich bei mehreren anderen Elementen wiederfindet, mit dem Ausdrucke Allotropie, und sagt, der Kohlenstoff existirt in drei allotropischen Zuständen.

Der Diamant kommt in Krystallen vor, welche dem regelmässigen Systeme angehören und deren Formen (Fig. 26) sich vom Octaëder ableiten; er ist im reinen Zustande farblos, häufig aber mehr oder weniger gefärbt und findet sich lose in angeschwemmtem Boden, dem sogenannten Seifengebirge, in Ostindien, Borneo, Brasilien und im Capland. Es war lange Zeit unbekannt, in welcher Gebirgsart der Diamant ursprünglich vorkommt; in neuerer Zeit jedoch hat man mikroskopische Dia-

manten, im Talkschiefer des südlichen Ural eingewachsen, beobachtet und auch einzelne grössere Diamanten in Brasilien im Glimmerschiefer gefunden. Das specifische Gewicht schwankt zwischen 3,5 bis 3,6. Der Diamant hat einen starken Glanz, und ist unter allen Körpern derjenige, welcher die grösste Härte und das stärkste Lichtbrechungsvermögen besitzt, Eigenschaften, welche ihn zum werthvollsten aller Edelsteine machen; wegen seiner Härte dient er ferner zum Glasschneiden und Schreiben auf Glas. Ueber die Weise, wie er in der Natur gebildet worden, wissen wir nichts; keinesfalls kann dieses bei einer sehr hohen Temperatur stattgefunden haben, da wenn derselbe, vor Zutritt von Luft geschützt, stark erhitzt wird, er sich in eine coakartige Masse verwandelt.

Fig. 26.



Die zweite Form des Kohlenstoffs, der Graphit oder Reissblei, kommt ebenfalls krystallisirt vor und zwar in einer Form, die von der des Diamantes ganz verschieden ist und einem andern Krystallsystem angehört. Körper, welche in zwei verschiedenen Krystallsystemen krystallisiren, nennt man dimorph. Die Graphitkrystalle bestehen aus dünnen sechsseitigen grauen Blättchen; gewöhnlich aber findet sich derselbe in derben Massen, hauptsächlich in Passau und verschiedenen Theilen Oesterreichs, sowie in bedeutenden Lagern in Nordamerika, in Sibirien und Ceylon. Graphit ist ein dunkelgrauer, metallischer, glänzender Körper, welcher so weich ist, dass er auf Papier abfärbt; sein specifisches Gewicht ist 2,15 bis 2,58, was darauf beruht, dass er mehr oder weniger erdige Beimengungen enthält. Zur Reinigung wird er mit Kaliumchlorat und Schwefelsäure behandelt, wodurch sich eine eigenthümliche Verbindung bildet, welche sich beim Erhitzen unter starkem Aufschwellen zersetzt und reinen Graphit als ein leichtes, sehr voluminöses Pulver zurücklässt. Der Graphit findet mannigfache Verwendung, wie zur Darstellung der Bleistifte, wobei man, um solche von verschiedener Härte und Schwärze zu erhalten, ihn mit mehr oder weniger geschlämmten Ton mischt. Er wird ferner benutzt, um Eisen glänzend zu machen und

vor Rost zu schützen, sowie zum Glätten von Schiesspulver. Graphit bildet sich häufig bei der Darstellung von Gusseisen, welches im geschmolzenen Zustande Kohlenstoff auflöst und beim Erkalten in Form von Graphit ausscheidet.

Die dritte allotropische Form des Kohlenstoffs unterscheidet sich von den beiden vorhergehenden dadurch, dass sie nicht krystallisirt, sondern amorph ist. Sie bildet sich, wie schon erwähnt, wenn organische Gebilde, vor Luftzutritt geschützt, geglüht werden, wobei flüchtige Kohlenstoffverbindungen entweichen und ein Theil des Kohlenstoffs, gemengt mit den mineralischen oder Aschenbestandtheilen, zurückbleibt.

Im reinsten Zustande findet sich die Kohle im Kien- oder Lampenruss, welche man durch Verbrennen kohlenstoffreicher Substanzen, wie Harze, Terpentinöl u. s. w., erhält. Diese Stoffe brennen mit russender Flamme, indem ein Theil des Kohlenstoffs nicht verbrannt wird, sondern sich aus der Flamme in feinvertheiltem Zustande abscheidet und sich an kalten Körpern als Russ absetzt. Die Holzkohle ist sehr porös und schwimmt auf Wasser, so lange die Poren mit Luft erfüllt sind; als feines Pulver jedoch sinkt sie zu Boden. Auf dieser Porosität der Kohle beruht es, dass sie Gase, Riechstoffe und Farbstoffe absorbirt; 1 Raumtheil frisch geglühte Holzkohle absorbirt 90 bis 170 Raumtheile Ammoniakgas und 9 bis 18 Raumtheile Sauerstoff. Man benutzt die Holzkohle, um Wasser hindurch zu filtriren, und als Desinficirmittel in Anatomien und Hospitälern. Die von ihr absorbirten organischen Fäulnissgase scheinen nach und nach durch aufgenommenen Sauerstoff in den Poren oxydirt und unschädlich gemacht zu werden. Die Knochenkohle wird in Zuckerraffinerien zur Entfärbung der Zuckerlösungen gebraucht; dieselbe wirkt noch kräftiger als Holzkohle; der Kohlenstoff ist darin sehr fein vertheilt, indem er mit 90 Procent Mineralbestandtheilen (Calciumphosphat) innig gemischt ist.

Die Braun- und Steinkohlen und der Torf sind Reste einer untergegangenen Pflanzenwelt. Wenn Holzfaser vor Luftzutritt geschützt sich langsam zersetzt, so entweicht hauptsächlich Sauerstoff und Wasserstoff; je länger dieser Process fortschreitet, je reicher werden die organischen Ueberbleibsel an Kohlenstoff; dabei verschwindet die organische Structur mehr und mehr, besonders wenn dieselben durch darüber gelagerte Gesteinsschichten einem starken Drucke ausgesetzt

sind. Die nachstehende Tabelle zeigt den allmäligen Uebergang von Holzfaser in die verschiedenen Arten fossiler Brennmaterialien:

	Zusammensetzung in 100 Thln. nach Abzug von Asche.		
	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff u. Stickstoff
1. Holzfaser	52,65	5,25	42,10
2. Torf aus Irland	60,02	5,88	34,10
3. Braunkohle von Köln . . .	66,96	5,25	27,79
4. Erdige Kohle von Dax . .	74,20	5,89	19,91
5. Cannelkohle von Wigan . .	85,81	5,85	8,34
6. Hartleykohle von Newcastle	88,42	5,61	5,97
7. Anthracit von Wales . . .	94,05	3,38	2,57

Durch Verkohlen von Steinkohle wird eine dichte Art von Kohle erhalten, welche Coke genannt wird; das specifische Gewicht derselben schwankt zwischen 1,6 bis 2. Coke ist ein sehr werthvolles Brennmaterial, um hohe Hitzegrade zu erzeugen.

Oxide des Kohlenstoffs.

Kohlenoxid CO. — Moleculargewicht 27,93. — Volumgewicht 13,965.
Kohlendioxid CO_2. — Moleculargewicht 43,89. — Volumgewicht 21,995.

Kohlendioxid, CO_2.

Wenn Kohlenstoff oder ein kohlenstoffhaltiger Körper bei Ueberschuss von Luft oder Sauerstoff verbrennt, bildet sich immer Kohlendioxid; dasselbe findet sich im freien Zustande in der Luft, und in Wasser gelöst in vielen Mineralquellen (Sauerbrunnen). In vulcanischen Gegenden tritt es in grosser Menge aus der Erde hervor, wie in den alten Kratern der Eifel, in der Hundsgrotte bei Neapel und im Giftthale auf Java.

Um reines Kohlendioxid darzustellen, zersetzt man ein kohlensaures Salz oder Carbonat mit Salzsäure oder Schwefel-

säure in einem Gasentwickelungsapparate; gewöhnlich verwendet man dazu Calciumcarbonat (Kreide oder Marmor); giesst man Salzsäure hinzu, so entweicht Kohlendioxidgas unter Aufbrausen, und es bilden sich Wasser und Calciumchlorid:

$$CaCO_3 + 2\,HCl = CO_2 + CaCl_2 + H_2O.$$

Kohlendioxid ist farbloses Gas, ohne Geruch, aber von schwach säuerlichem, stechendem Geschmack; das specifische Gewicht ist 1,529, es ist also schwerer als Luft, und man kann ein Gefäss damit füllen; wenn man das Gas auf den Boden desselben leitet, und dadurch die leichtere Luft verdrängt. In Wasser ist es ziemlich löslich, in kaltem reichlicher als in warmem; beim Kochen der Lösung entweicht das Gas wieder vollständig. 1 Raumtheil Wasser nimmt bei 0° 1,797 Raumtheile und bei 20° 0,901 Raumtheile auf; dieses Verhältniss bleibt unverändert, was auch immer der Druck sein mag, unter welchem das Gas sich befindet; da aber das Gewicht desselben Volums eines Gases in demselben Verhältniss zu- oder abnimmt wie der Druck, so folgt hieraus, dass die Gewichtsmenge von Kohlendioxid, welche bei derselben Temperatur von Wasser absorbirt wird, sich wie der Druck verhält; d. h. löst bei mittlerer Temperatur 1 cbcm Wasser 1 cbcm Gas oder 1,529 mg bei gewöhnlichem Luftdrucke, so wird derselbe unter dem Drucke von 2 Atmosphären ebenfalls 1 cbcm des Gases oder 3,058 mg aufnehmen u. s. w. Dieselben Beziehungen finden bei vielen anderen in Wasser löslichen Gasen statt. Alles Quellwasser enthält Kohlendioxid gelöst und dasselbe ertheilt dem Wasser seinen erfrischenden Geschmack; in grösserer Menge ist das Gas in moussirenden Getränken, wie Sodawasser und Champagner, enthalten, welche damit unter Druck gesättigt sind.

Durch starken Druck oder starke Abkühlung verdichtet sich das Kohlendioxid zu einer farblosen, beweglichen Flüssigkeit, welche bei — 78° siedet. Die Tension des Dampfes ist bei 0° gleich 35,5 und bei 30° gleich 73,5 Atmosphären; das flüssige Kohlendioxid dehnt sich beim Erwärmen stärker als Gase aus; 100 Raumtheile bei 0° nehmen 106 Raumtheile bei 10° ein, während ein Gas sich bei dieser Temperaturerhöhung nur von 100 zu 103,66 ausdehnt; diese Ausnahme von der Regel, dass flüssige Körper einen kleinern Ausdehnungscoefficienten als Gase haben, findet sich auch bei anderen durch Druck zu Flüssigkeiten verdichteten Körpern.

Die Verdichtung dieses Gases kann entweder dadurch bewerkstelligt werden, dass man dasselbe in einem starken, ver-

schlossenen Gefässe entwickelt, wobei es sich durch eigenen Druck verdichtet, ähnlich wie das Ammoniak in Carré's Eismaschine, oder dadurch, dass man es mit einer Druckpumpe in einen starken, schmiedeeisernen Cylinder pumpt, welcher durch Eis abgekühlt wird. Sobald die Menge des eingepumpten Gases 36 mal so gross ist, als der innere Hohlraum des Gefässes, so fängt es an sich zu verdichten, und man kann den Cylinder so vollständig mit der Flüssigkeit anfüllen; öffnet man dann den Hahn des Cylinders, so fliesst die Flüssigkeit aus, ein Theil nimmt die Gasform an, und dabei wird so viel Wärme gebunden, dass ein anderer Theil gefriert und sich in Gestalt von weissen Schneeflocken niederschlägt, welche man aufsammeln kann, wenn man die Flüssigkeit in eine dünne durchlöcherte Messingbüchse einströmen lässt. Das feste Kohlendioxid ist ein sehr schlechter Wärmeleiter und verflüchtigt sich nur langsam an der Luft; man kann dasselbe trotz der niedern Temperatur in die Hand und selbst in den Mund nehmen; das fortwährend erzeugte Gas bildet eine Schicht, welche verhindert, dass es in innige Berührung mit der Haut kommt; presst man es aber zwischen den Fingern, so entsteht ein brennender Schmerz und es bildet sich eine Brandblase, wie von glühendem Eisen. Mischt man das feste Kohlendioxid mit Aether und lässt dieses Gemisch im luftverdünnten Raume unter der Glocke der Luftpumpe rasch verdampfen, so sinkt die Temperatur auf — 110^0; flüssiges Kohlendioxid in einer Glasröhre eingeschlossen erstarrt in dieser Kältemischung zu einer eisähnlichen Masse.

Bringt man eine brennende Kerze in das Gas, so erlischt dieselbe, ebenso brennender Schwefel oder Phosphor; gewisse Metalle aber, wie Kalium oder Magnesium, oxydiren sich, wenn sie darin erhitzt werden, wobei sich feinvertheilte Kohle ausscheidet. Kohlendioxid ist giftig; es wirkt nicht bloss im reinen Zustande erstickend, sondern auch wenn es mit viel Luft gemischt ist. Da es sich bei der geistigen Gährung bildet, sowie auch bei der Fäulniss organischer Stoffe, so sammelt es sich vermöge seiner Schwere in Kellern, wo Flüssigkeiten gähren, und in alten Brunnen an und verursacht häufig Unglücksfälle. Enthält die Luft in Räumlichkeiten, wo viele Menschen versammelt sind, über 0,1 Proc. Kohlendioxid, so ist sie der Gesundheit schädlich; weniger durch die giftige Wirkung des Gases selbst als dadurch, dass beim Lebensprocess andere flüchtige, organische Stoffe ausgeschieden werden,

welche einen nachtheiligen Einfluss auf die Gesundheit haben; daher die Nothwendigkeit, in Wohnzimmern und öffentlichen Gebäuden für eine gute Ventilation zu sorgen.

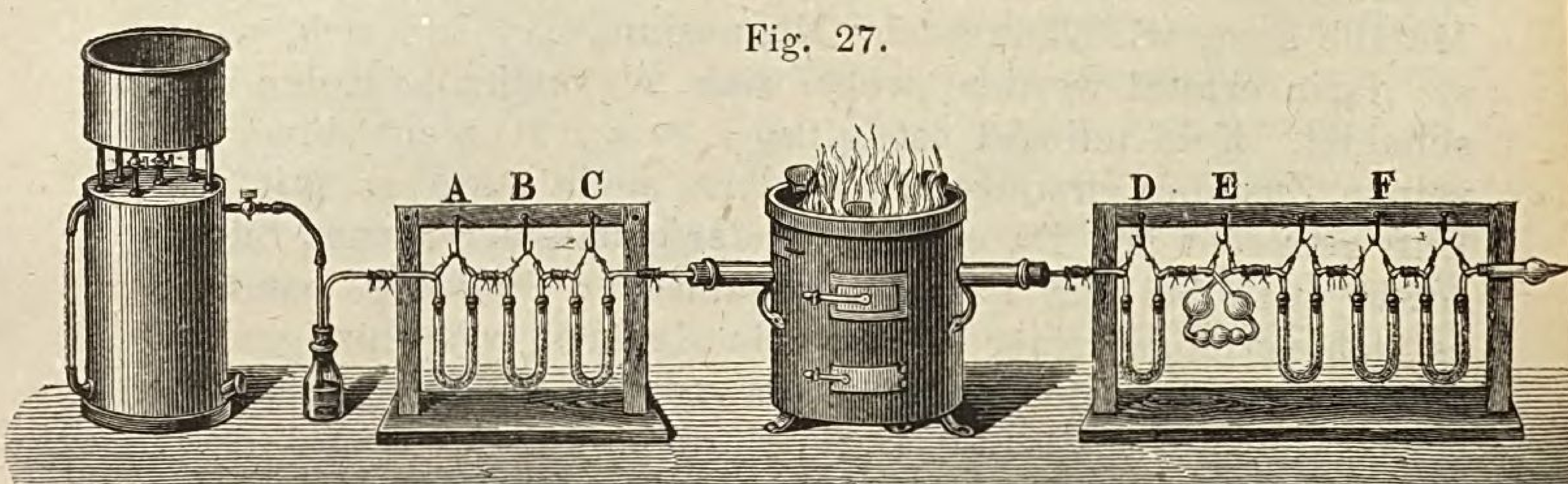
Das Kohlendioxid wird gewöhnlich Kohlensäure oder Kohlensäureanhydrid genannt; es steht nämlich in derselben Beziehung zu einer Reihe von Salzen, den Carbonaten, wie Stickstoffpentoxid zu den Nitraten. Das Gas im trocknen Zustande hat keine saure Reaction, wohl aber seine wässerige Lösung, welche blaues Lackmuspapier schwach röthet; die rothe Farbe verwandelt sich wieder in Blau beim Trocknen, indem sich Kohlendioxid wieder verflüchtigt. Man kann diese Flüssigkeit betrachten als eine Lösung der wirklichen Kohlensäure, H_2CO_3, welche indessen im isolirten Zustande nicht bekannt ist. Bringt man zu dieser Lösung ein basisches Metalloxid, so entsteht ein Carbonat; fügt man z. B. Kalkwasser (eine Auflösung von Calciumoxid) hinzu, so wird die Flüssigkeit milchig, weil sich in Wasser unlösliches Calciumcarbonat (kohlensaurer Kalk) ausscheidet:

$$H_2CO_3 + CaO = CaCO_3 + H_2O.$$

Man benutzt diese Reaction, um die Gegenwart von Kohlendioxid nachzuweisen.

Die Zusammensetzung des Kohlendioxides hat man mit grosser Genauigkeit dadurch festgestellt, dass man ein bekanntes Gewicht von reinem Kohlenstoff, Diamant, Graphit oder Lampenruss in einem Strom von reinem Sauerstoff verbrannte und die Gewichtsmenge des gebildeten Kohlendioxides genau bestimmte. Der zu dieser Gewichtssynthese benutzte Apparat ist in Fig. 27 dargestellt.

Fig. 27.



Den Kohlenstoff bringt man in einem Platinschiffchen in die Mitte der Porcellanröhre, welche in einem Ofen zum Glühen

erhitzt wird; das eine Ende derselben ist durch die Trockenröhren *A*, *B* und *C* mit einem Gasometer, welcher mit Sauerstoff gefüllt ist, verbunden, das gebildete Kohlendioxid wird in den gewogenen Röhren *D*, *E* und *F* aufgefangen; die beiden ersteren sind mit Aetzkalilösung gefüllt, *F* enthält mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein, um den Wasserdampf zurückzuhalten. Man lässt dann den Sauerstoff langsam durch den Apparat strömen, bis aller Kohlenstoff verbrannt ist; der überschüssige Sauerstoff tritt ebenso trocken wieder aus, als er eingetreten ist, und die Gewichtszunahme der Röhren giebt genau das Gewicht des gebildeten Oxides. Diamant wie Graphit enthalten gewöhnlich eine kleine Menge Asche, welche man dadurch bestimmt, dass man nach dem Versuche das Platinschiffchen wieder wägt und sodann das Gewicht der Asche vom Gewichte des Kohlenstoffs abzieht. Eine andere Vorsichtsmaassregel, die zu beobachten ist, besteht darin, dass man den vordern Theil der Röhre mit porösem Kupferoxid füllt, um jede Spur von Kohlenoxid, welche sich durch unvollständige Verbrennung bilden würde, zu Kohlendioxid zu oxydiren. Das Ergebniss dieser Versuche war, dass 100 Gewthle. Kohlendioxid bestehen aus:

Kohlenstoff	27,27
Sauerstoff	72,73
	100,00

Um aus diesen Zahlen die chemische Formel abzuleiten, dividirt man dieselben durch ihre Verbindungsgewichte:

$$\frac{27,27}{12} = 2,2725, \quad \frac{72,73}{16} = 4,5450.$$

Diese Zahlen verhalten sich genau wie 1 zu 2, oder auf 1 Atom Kohlenstoff sind 2 Atome Sauerstoff in der Verbindung enthalten und die einfachste Formel ist CO_2. Da aber das Moleculargewicht des Kohlendioxides 43,89 ist, so müssen in 2 Raumtheilen des Gases 31,92 Gewichtstheile oder 2 Raumtheile Sauerstoff enthalten sein, und dieses kann leicht durch den Versuch bestätigt werden, indem man Kohlenstoff in einem genau gemessenen Volum von überschüssigem Sauerstoff verbrennt. Man findet, nachdem die ursprüngliche Temperatur wieder hergestellt ist, dass das Volum dasselbe geblieben ist; Kohlendioxid enthält daher ein ihm gleiches Volum Sauerstoff.

Kohlenoxid, CO.

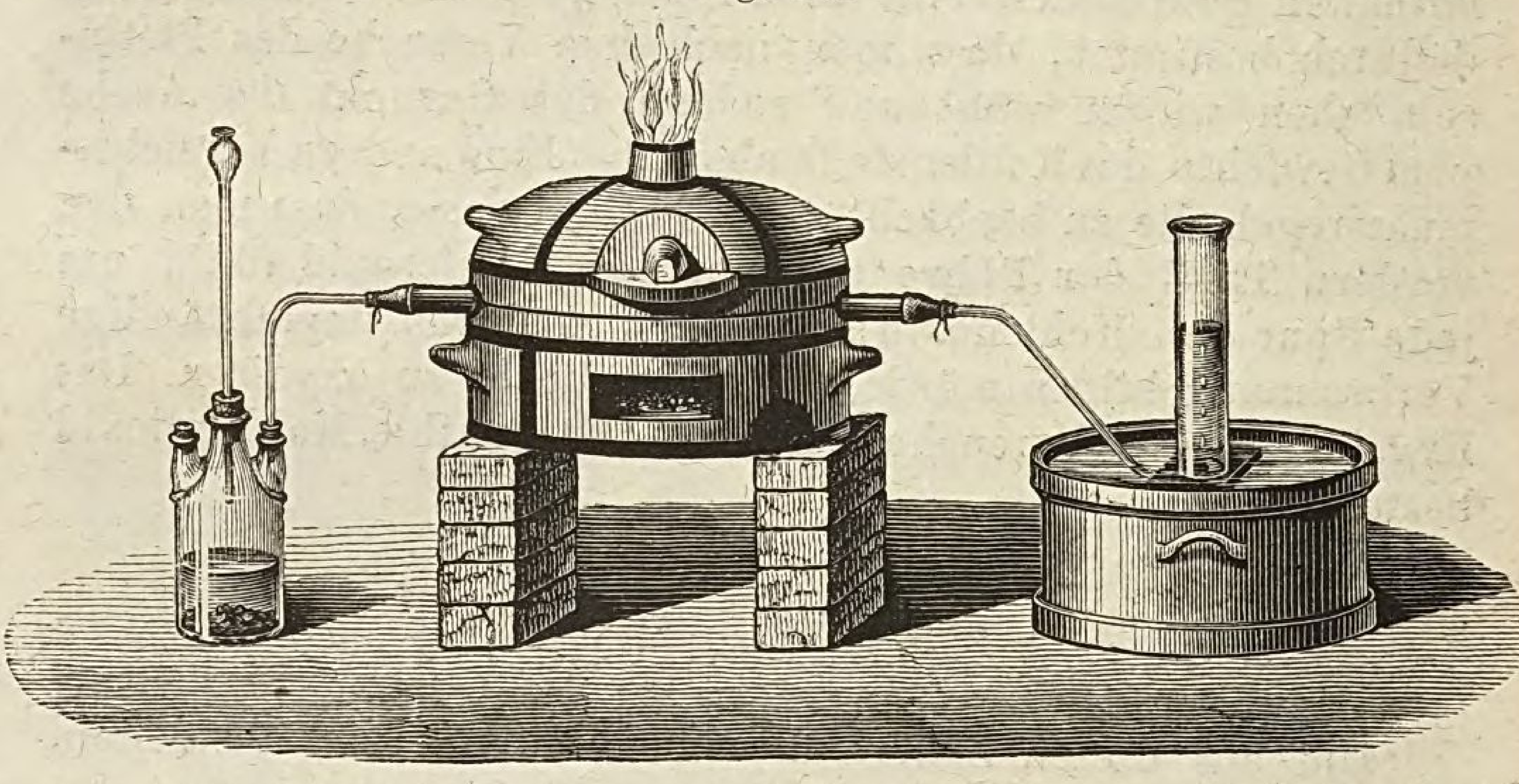
Moleculargewicht 27,93. — Volumgewicht 13,96.

Leitet man Kohlendioxid über glühende Holzkohlen, welche in einer Porcellanröhre enthalten sind, so bildet sich Kohlenoxid (Fig. 28):

$$CO_2 + C = 2\,CO.$$

Man kann diese Verbindung aus mehreren Kohlenstoffverbindungen leicht rein erhalten; erhitzt man Oxalsäure, $C_2H_2O_4$,

Fig. 28.



mit concentrirter Schwefelsäure, so entsteht ein Gemisch von gleichen Raumtheilen Kohlenoxid und Kohlendioxid und Wasser:

$$C_2H_2O_4 = CO + CO_2 + H_2O.$$

Das Kohlendioxid kann man durch eine Lösung von Kaliumhydroxid absorbiren und erhält so reines Kohlenoxid. Diese Wirkung der Schwefelsäure beruht darauf, dass dieselbe eine grosse Verwandtschaft zu Wasser hat und dasselbe Körpern nicht bloss entzieht, sondern auch, wenn die Substanzen, mit denen sie in Berührung kommt, die Elemente des Wassers enthalten, dasselbe daraus bildet. Ameisensäure wird ähnlich durch Schwefelsäure in Kohlenoxid und Wasser zerlegt:

$$CH_2O_2 = CO + H_2O.$$

Gewöhnlich stellte man das reine Gas durch Erhitzen von gelbem Blutlaugensalz mit Schwefelsäure dar:

$$K_4FeC_6N_6 + 6\,H_2SO_4 + 6\,H_2O = 6\,CO + 2\,K_2SO_4 + 3\,(NH_4)_2\,SO_4 + FeSO_4.$$

Das in der Gleichung aufgeführte Wasser stammt zum Theil aus dem Blutlaugensalz, das Krystallwasser enthält, und zum Theil aus der gewöhnlichen Schwefelsäure, welche nie ganz concentrirt ist, her.

Kohlenoxid ist ein farbloses, geruchloses Gas, welches das specifische Gewicht 0,968 hat, und in Wasser wenig löslich ist; bei sehr niedriger Temperatur und unter hohem Druck verdichtet es sich zu einer Flüssigkeit. Es ist äusserst giftig und verursacht schon in geringer Menge eingeathmet den Tod. Die Unglücksfälle, welche sich so häufig beim Gebrauch von Kohlenpfannen und durch Schliessen der Ofenklappen ereignen, sind der Wirkung dieses Gases zuzuschreiben. Kohlenoxid ist brennbar und verbrennt mit schön blauer Flamme zu Kohlendioxid. Die blaue Flamme, welche man immer beobachtet, wenn grössere Mengen glühender Kohlen über einander liegen, ist brennendes Kohlenoxid. Wird das Gas in verschlossenen Gefässen mit Kaliumhydroxid erhitzt, so vereinigt es sich damit und bildet ein ameisensaures Salz, das Kaliumformiat:

$$KHO + CO = KHCO_2.$$

Es ist dies die entgegengesetzte Reaction zu der Bildung von Kohlenoxid aus Ameisensäure und zugleich der directe Aufbau einer im thierischen Organismus erzeugten Verbindung aus den Elementen.

Die Zusammensetzung des Kohlenoxides kann leicht durch Verbrennung im Eudiometer festgestellt werden. 2 Raumtheile erfordern 1 Raumtheil Sauerstoff und bilden 2 Raumtheile eines Gases, welches vollständig von Aetzkali absorbirt wird und daher aus Kohlendioxid besteht. Das Volum des Kohlenoxides ist also gleich dem Volum der erzeugten Kohlensäure und erfordert zur Bildung derselben $\frac{1}{2}$ Volum Sauerstoff. Da aber Kohlendioxid ein ihm gleiches Volum Sauerstoff enthält, so muss 1 Volum Kohlenoxid ein halbes Volum Sauerstoff enthalten. 27,93 Gewichtstheile bestehen daher aus 15,96 Gewichtstheilen oder 1 Volum Sauerstoff und 11,97 Gewichtstheilen Kohlenstoff.

Kohlenstoff und Wasserstoff.

Kohlenstoff bildet mit Wasserstoff eine sehr zahlreiche Reihe von Verbindungen, welche theils Gase, theils Flüssig-

keiten und theils feste Körper sind; noch grösser ist die Anzahl der Substanzen, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, und viele enthalten ausserdem noch Stickstoff, so dass die Gesammtzahl der Kohlenstoffverbindungen grösser ist, als die der aller anderen Elemente zusammengenommen; die grösste Mehrzahl derselben sind Erzeugnisse des Thier- und Pflanzenkörpers; dieselben werden später in dem Abschnitt *organische Chemie* oder *Chemie der Kohlenwasserstoffe und deren Derivate* abgehandelt werden, und wir wollen hier nur einige der einfacheren betrachten.

Sumpfgas oder Methan, CH_4.

Moleculargewicht 15,97. — Volumgewicht 7,985.

Diese Verbindung findet sich häufig unter dem Namen *Grubengas* in Steinkohlengruben, wo sie mit Luft gemischt die *schlagenden Wetter* bildet; sie entsteht bei der langsamen Zersetzung von Pflanzenstoffen unter Luftabschluss und steigt aus dem Boden von Sümpfen und stehenden Gewässern auf, weshalb sie gewöhnlich *Sumpfgas* genannt wird. In mehreren Gegenden der Erde strömt dieses Gas aus dem Boden, z. B. in Baku am Caspischen Meere, wo die heiligen Feuer schon seit urdenklichen Zeiten brennen. Es lässt sich nicht durch directe Vereinigung seiner Elemente erhalten, entsteht aber, wenn man ein Gemenge von Schwefelkohlenstoffdampf und Schwefelwasserstoff über glühendes Kupfer leitet:

$$8\,Cu + CS_2 + 2\,H_2S = 4\,Cu_2S + CH_4.$$

Sumpfgas erhält man durch Erhitzen von Natriumacetat (essigsaures Natron) mit Natriumhydroxid, wobei Natriumcarbonat entsteht:

$$CH_3.CO_2Na + NaOH = Na_3CO_3 + CH_4.$$

Das Sumpfgas ist ein farbloses, geruchloses Gas, das mit bläulicher, nicht leuchtender Flamme brennt und durch Druck und grosse Kälte zu einer Flüssigkeit verdichtet werden kann. Mit dem doppelten Volum Sauerstoff oder dem 10fachen Luft bildet es ein Gemenge, welches in Berührung mit einer Flamme heftig explodirt (schlagende Wetter). Seine Zusammensetzung kann sehr genau durch eudiometrische Verbrennung festgestellt werden: 1 Raumtheil des Gases erfordert 2 Raumtheile Sauerstoff und bildet 1 Raumtheil Kohlensäure; die eine Hälfte des Sauerstoffs wurde also zur Bildung von Kohlensäure und die

andere zur Bildung von Wasser verwandt. 2 Volumina müssen demnach 4 Volumina Wasserstoff oder 4 Gewichtstheile verbunden mit 11,97 Gewichtstheilen Kohlenstoff enthalten und die Formel ist demnach CH_4.

Acetylen oder Aethin, C_2H_2.

Moleculargewicht 25,94. — Volumgewicht 12,97.

Dieses Gas entsteht durch directe Vereinigung von Kohlenstoff mit Wasserstoff, wenn man mittelst einer kräftigen galvanischen Batterie einen Flammenbogen zwischen zwei Kohlenspitzen erzeugt in einem Gefässe, durch welches man Wasserstoff leitet. Es tritt ferner bei der Zersetzung organischer Substanzen durch Hitze und der unvollständigen Verbrennung vieler kohlenstoff- und wasserstoffhaltiger Körper auf. Es ist ein farbloses Gas, das mit stark leuchtender und russender Flamme brennt und einen eigenthümlichen unangenehmen Geruch besitzt, welchen man bei russenden Flammen öfter wahrnimmt; durch Druck und Kälte lässt es sich zu einer Flüssigkeit verdichten. Mit einigen Metallen wie Kupfer und Silber geht es Verbindungen ein; und diese Körper zeichnen sich dadurch aus, dass sie sich sehr leicht mit Explosion zersetzen; es verbindet sich ebenfalls mit Wasserstoff zu der folgenden Verbindung, dem Aethylen,

$$C_2H_2 + H_2 = C_2H_4.$$

Aethylen, Aethen oder ölbildendes Gas, C_2H_4.

Moleculargewicht 27,94. — Volumgewicht 13,97.

Dieser Kohlenwasserstoff bildet sich bei der trocknen Destillation vieler organischer Substanzen und ist ein wichtiger Bestandtheil des Leuchtgases. Erhitzt man 1 Theil Alkohol mit 5 bis 6 Theilen concentrirter Schwefelsäure, so werden demselben die Elemente des Wassers entzogen, und man erhält reines Aethylen,

$$C_2H_6O = C_2H_4 + H_2O.$$

Aethylen ist ein farbloses Gas, welches einen ätherischen Geruch besitzt und sich bei —110° zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet. Es brennt mit hellleuchtender Flamme

Chloroform $CHCl_3$
Jodoform CHJ_3

und mit 3 Volumen Sauerstoff oder 15 Luft bildet es ein, beim Anzünden heftig explodirendes Gemenge. Nimmt man diese Verbrennung im Eudiometer vor, so erhält man 2 Volumina Kohlensäure; 1 Volum Sauerstoff hat sich also mit dem Wasserstoff vereinigt, und das Gas enthält demnach auf die gleiche Menge Wasserstoff doppelt so viel Kohlenstoff als Sumpfgas, und es hat demnach die Formel C_2H_4. Den Namen ölbildendes Gas hat es erhalten, weil es sich mit dem gleichen Raumtheil Chlorgas zu einer öligen Flüssigkeit, dem Aethylenchlorid, $C_2H_4Cl_2$, verbindet.

Leuchtgas.

Das jetzt so allgemein zur künstlichen Beleuchtung benutzte Gas wird hauptsächlich durch trockne Destillation der Steinkohlen, seltener des Holzes, gewonnen, indem man dieselben in geschlossenen Cylindern von Eisen oder feuerfestem Thon erhitzt, wobei sich eine Anzahl flüchtiger theils gasförmiger, theils flüssiger Verbindungen bilden und ein Rückstand von unreinem Kohlenstoff, Coke genannt, bleibt. Die flüchtigen Substanzen sind Leuchtgas, Gastheer und Ammoniakwasser. Der Theer besteht hauptsächlich aus einem Gemenge sehr verschiedenartiger Kohlenwasserstoffe und findet in der neueren Zeit eine ausgebreitete Anwendung zur Darstellung von Benzol, Anilin, Brenn- und Schmierölen, Asphalt u. s. w., und das Ammoniakwasser, welches hauptsächlich aus einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Ammoniak und anderen Salzen dieser Verbindung besteht, bildet die Hauptquelle der Ammoniaksalze des Handels. Das Leuchtgas ist ein Gemenge verschiedener Gase und Dämpfe, von denen die mit leuchtender Flamme brennenden, wie Aethylen, C_2H_4, Propylen, C_3H_6, Benzoldampf, C_6H_6, die wichtigsten sind, welche alle mit hellleuchtender Flamme brennen; neben diesen sind eine kleine Menge Acetylen und grössere Mengen von Sumpfgas, Wasserstoff und Kohlenoxid darin enthalten, und im rohen Gas ausserdem noch Kohlendioxid, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff. Um diese letzteren Verbindungen, welche die Güte des Gases beeinträchtigen würden, daraus zu entfernen, wird das Leuchtgas durch eine Reihe von Reinigungsapparaten geleitet, ehe dasselbe in die Gasometer tritt. Je nach der Beschaffenheit der Steinkohle oder dem Grad der Erhitzung wechselt die Zusammensetzung des Gases beträchtlich, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

100 Raumtheile enthalten	Gas aus Cannelkohle	Gas aus gewöhnlicher Steinkohle
Wasserstoff	25,82	47,60
Sumpfgas	51,20	41,53
Leuchtende Kohlenwasserstoffe .	13,06	3,05
Kolenoxid	7,85	7,82
Stickstoff, Sauerstoff u. Kohlendioxid	2,07	—
	100,00	100,00
Leuchtkraft	34,4	13,0

Der Werth des Gases für die Beleuchtung oder die Leuchtkraft wird dadurch ermittelt, dass man das Licht der Gasflamme mit dem einer Kerzenflamme vergleicht; so ist im obigen Falle eine Gasflamme, welche 5 Cubikfuss Gas in der Stunde verbraucht, mit der Flamme einer Wallrathkerze verglichen, welche 120 Gran Wallrath in der Stunde verzehrt; man sagt also, das Licht des Cannelgases ist gleich 34,4 Kerzen und das des Steinkohlengases gleich 13 Kerzen.

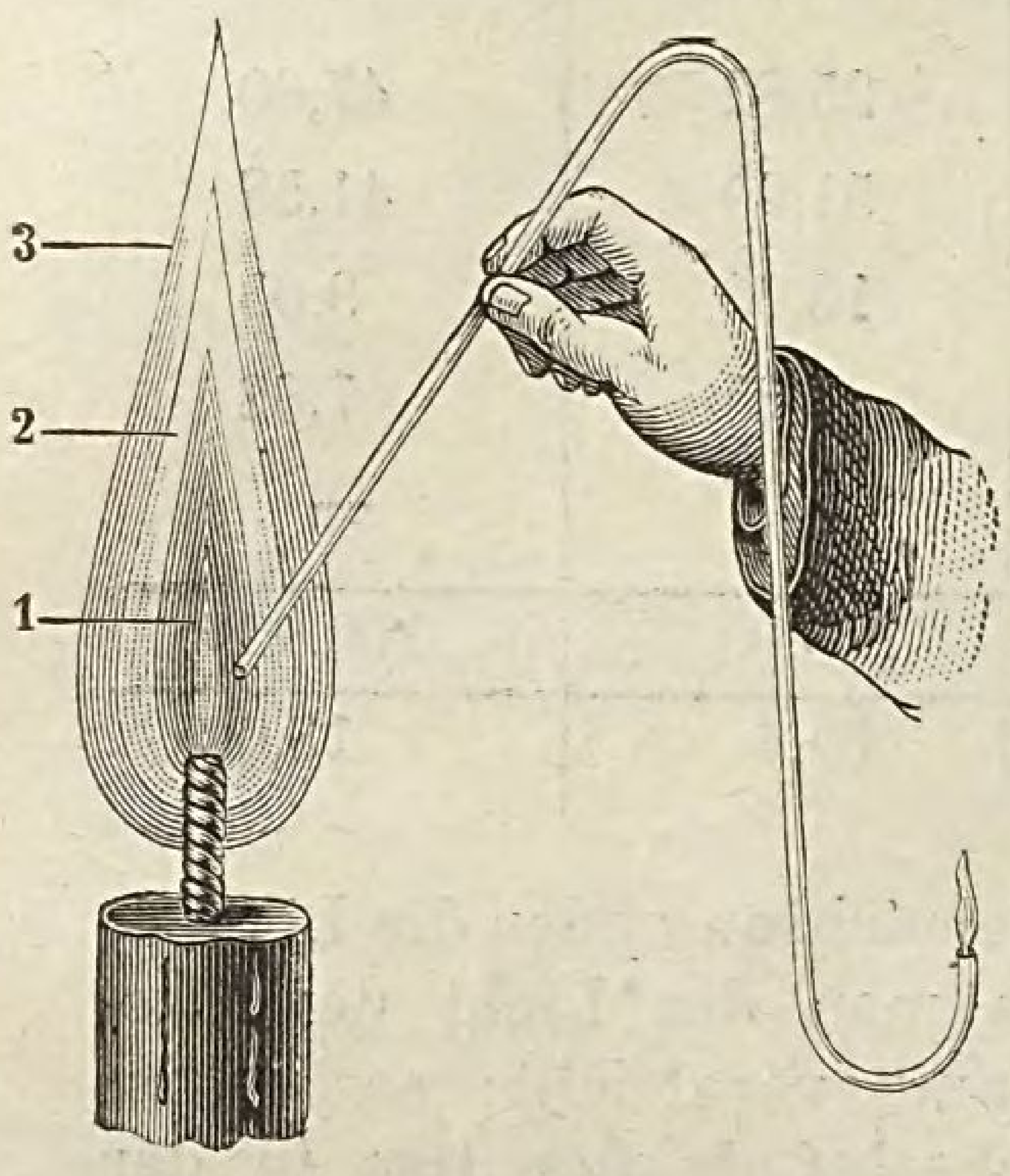
Das Wesen der Flamme.

Eine Flamme ist ein Gas, welches durch einen darin vor sich gehenden Process zum Selbstleuchten erhitzt ist. Wenn Wasserstoff an der Luft verbrennt, so entsteht eine Wasserstoffflamme, indem durch die Verbrennungswärme die Wasserstoff- und Sauerstofftheile zum Glühen gebracht werden; ebenso entsteht eine Sauerstoffflamme, wenn man den aus einer feinen Oeffnung strömenden Sauerstoff in einem mit Wasserstoff gefüllten Gefässe entzündet. Die Temperatur verschiedener Flammen ist sehr verschieden und hängt nicht vom Leuchtvermögen ab, wie die am Tage kaum sichtbare Flamme der Knallgasgebläse zeigt, in welcher Platin schmilzt und Eisendraht wie Kohle verbrennt.

Die gewöhnliche Kerzenflamme besteht aus drei Theilen; der innere dunkle Kegel (1, Fig. 29) besteht aus unverbranntem

Gas, das sich bei der Zersetzung des Fettes oder Wachses durch die Wärme bildet; derselbe ist von einem leuchtenden Mantel (2) umgeben, in welchem eine unvollständige Verbrennung stattfindet, welche in der äusseren blauen Hülle (3) vollständig wird, indem da das sich durch den eindringenden Sauerstoff bildende Kohlenoxid zu Dioxid verbrennt. Hält man eine gebogene, an beiden Enden offene Glasröhre in den dunkeln Kegel, so steigt das unverbrannte Gas darin auf und lässt sich an dem anderen Ende anzünden.

Fig. 29.



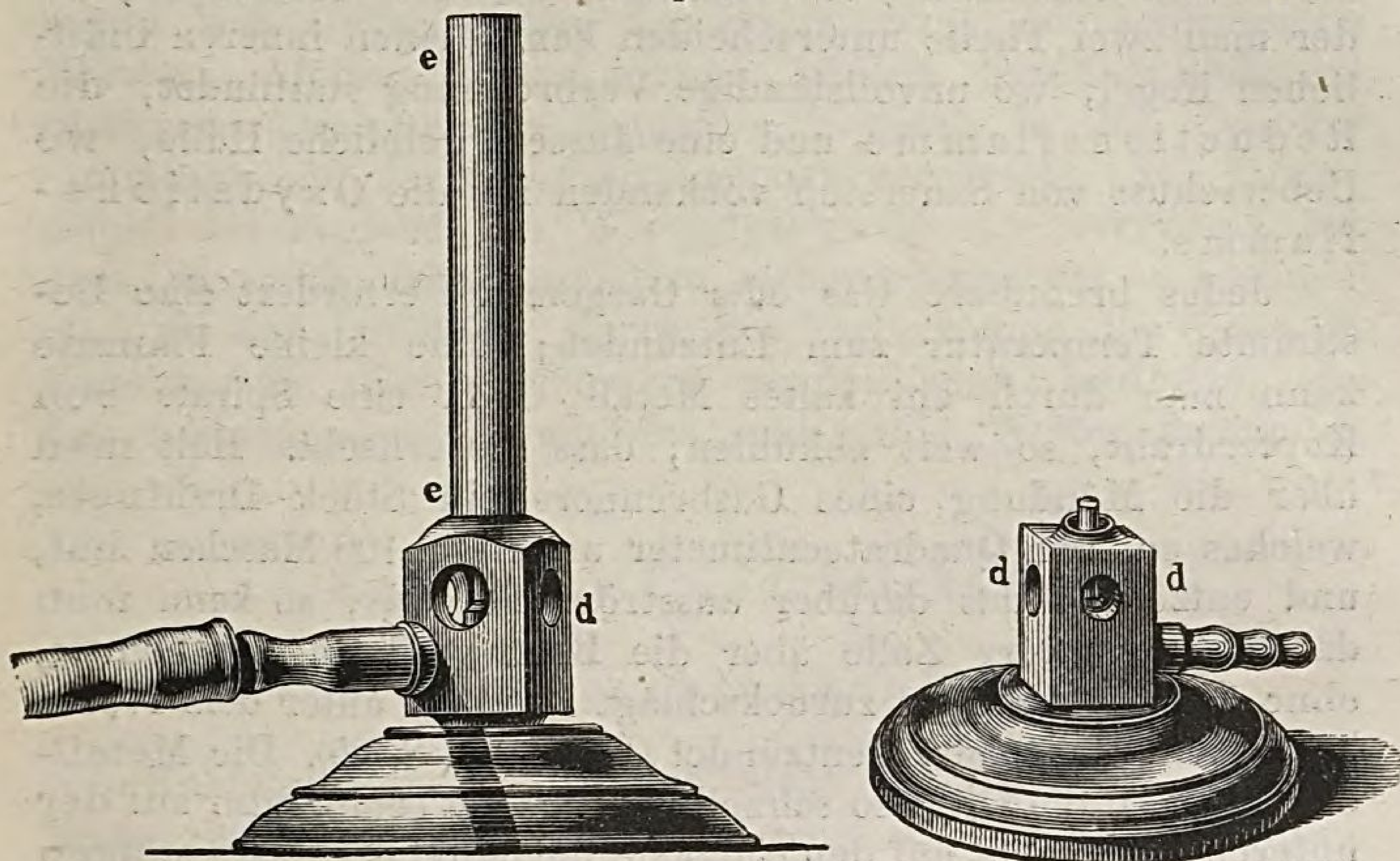
Das Leuchten der Kerzenflamme beruht darauf, dass sie feinvertheilten Kohlenstoff enthält, welcher zum Weissglühen erhitzt ist; man kann sich von dessen Gegenwart leicht überzeugen, wenn man die Flamme mit einem kalten Körper in Berührung bringt, auf dem sich dann Russ absetzt.

Hieraus erklärt sich auch, warum eine Sumpfgasflamme nicht, aber eine Flamme des ölbildenden Gases hell leuchtet. Das letztere Gas, C_2H_4, enthält zweimal soviel Kohlenstoff als das erstere, und diese grössere Menge kann, wenn nicht genügender Sauerstoff in die Flamme gelangt, nicht sofort verbrennen, sondern scheidet sich in feinvertheiltem Zustand aus.

Eine Leuchtgasflamme hat genau dieselbe Structur wie die Kerzenflamme; leitet man ins Innere derselben eine genügende Menge von Luft, so wird dieselbe nicht leuchtend, wie man das in dem Bunsen'schen Gasbrenner, welcher jetzt allgemein in Laboratorien eingeführt ist, sieht (Fig. 30). Das Leuchtgas strömt in demselben durch eine kleine Oeffnung *a* aus und steigt gemischt mit Luft, welche durch die Löcher *d* eintritt, in der Röhre *e* auf und verbrennt an deren oberem Ende mit einer nicht leuchtenden russlosen Flamme. Werden die Luftlöcher verstopft, so erhält man die gewöhnliche leuchtende und russende Flamme. Diese Thatsachen scheinen sich einfach dadurch zu erklären, dass so viel Sauerstoff in das Innere der Flamme gelangt, um eine sofortige Verbrennung des Kohlenstoffs zu bewirken. Aber auch andere Gase, wie

Kohlendioxid und Wasserstoff, wirken auf die Flamme des Bunsen'schen Brenners genau wie Luft, und das Entleuchten

Fig. 30.



beruht einestheils darauf, dass das Gasgemisch kohlenstoffärmer wird und anderntheils auf einer Temperaturerniedrigung, da, wenn man das mit nicht leuchtender Flamme brennende Gemisch vorher durch eine rothglühende Röhre leitet, es wieder leuchtend wird.

Fig. 31.

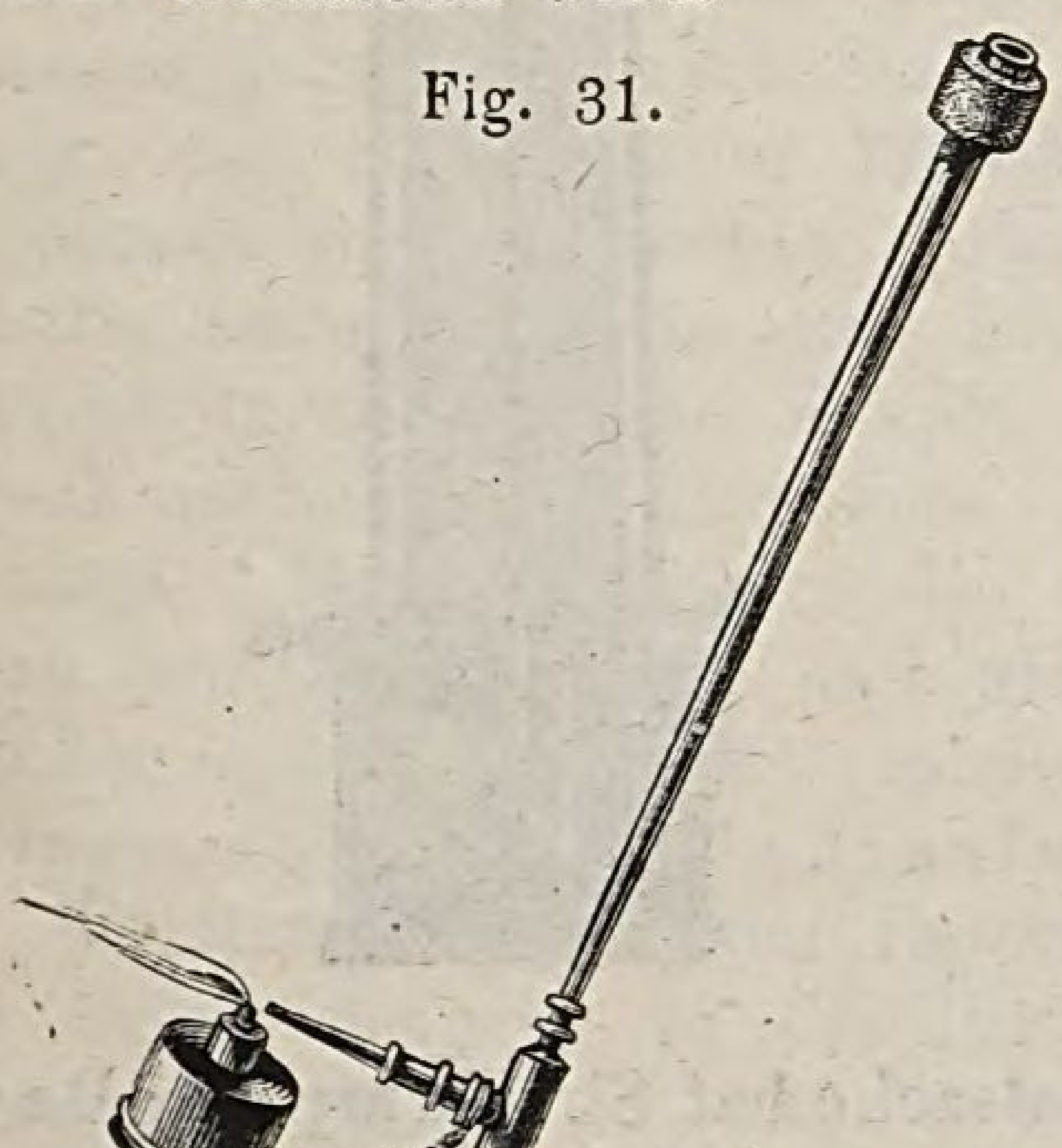
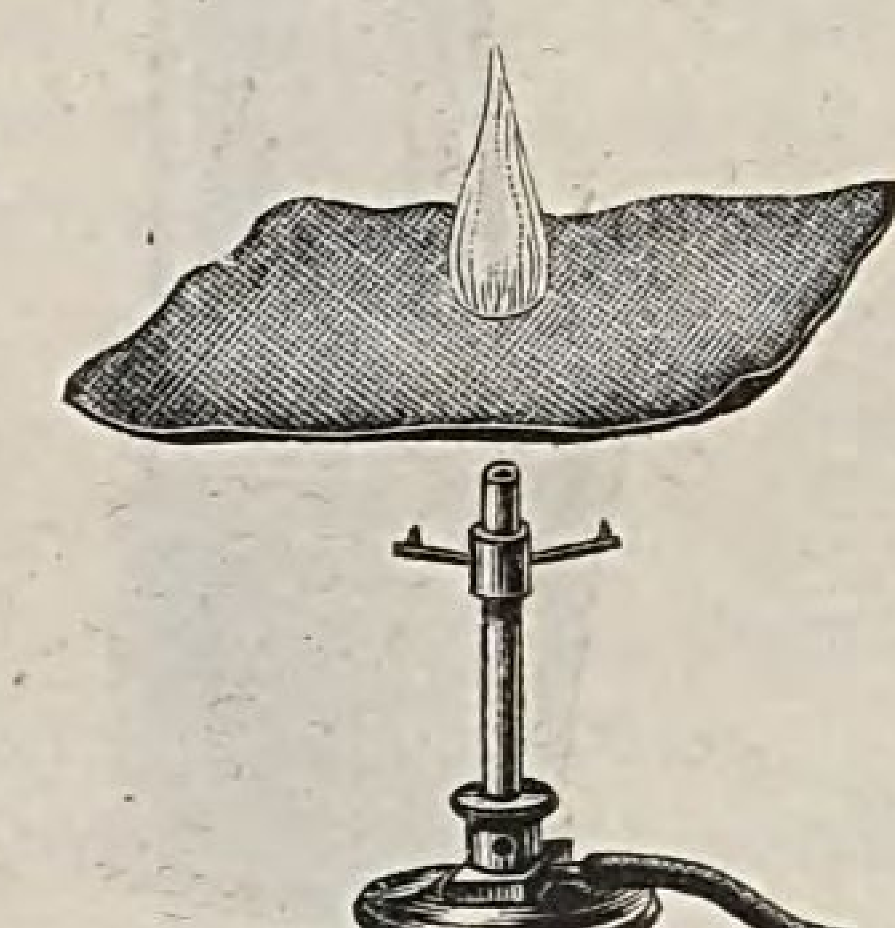


Fig. 32.

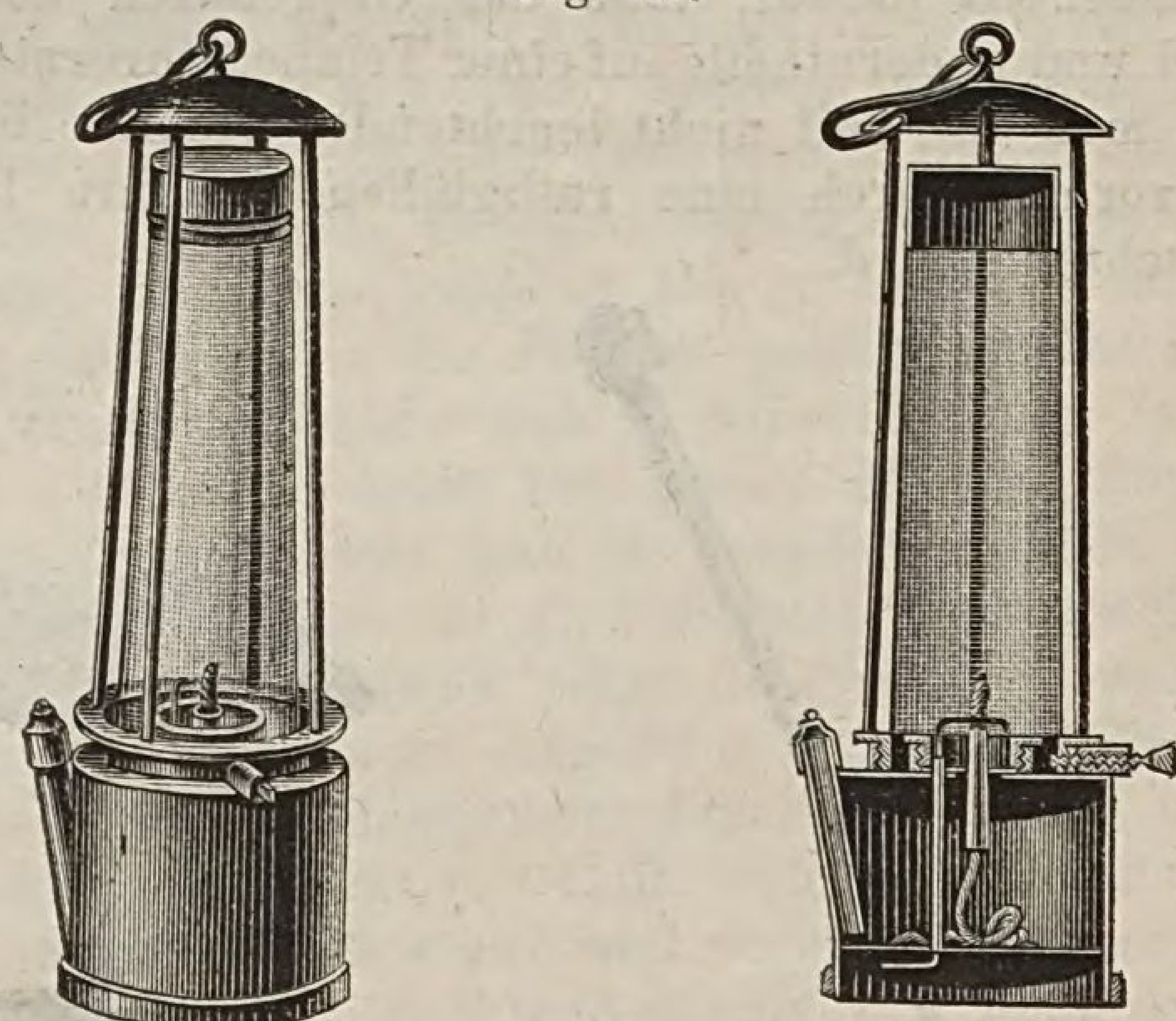


Bläst man mit dem Löthrohre (Fig. 31), einem Instrumente, welches vielfach bei chemischen Untersuchungen ge-

braucht wird, um im Kleinen Körper zu glühen, zu schmelzen, zu oxydiren oder zu reduciren, in eine Kerzenflamme oder leuchtende Gasflamme, so erhält man die Löthrohrflamme, an der man zwei Theile unterscheiden kann, einen inneren bläulichen Kegel, wo unvollständige Verbrennung stattfindet, die Reductionsflamme und eine äussere gelbliche Hülle, wo Ueberschuss von Sauerstoff vorhanden ist, die Oxydationsflamme.

Jedes brennbare Gas oder Gasgemisch erfordert eine bestimmte Temperatur zum Entzünden; eine kleine Flamme kann man durch ein kaltes Metall, z. B. eine Spirale von Kupferdraht, so weit abkühlen, dass sie erlischt. Hält man über die Mündung eines Gasbrenners ein Stück Drahtnetz, welches auf den Quadratcentimeter ungefähr 100 Maschen hat, und entzündet das darüber ausströmende Gas, so kann man das Netz mehrere Zolle über die Brenneröffnung entfernen, ohne dass die Flamme zurückschlägt und das unter dem Netze befindliche Gasgemisch entzündet (Fig. 32 a. S. 85). Die Metalldrähte leiten die Hitze so schnell ab, dass die Temperatur auf der unteren Seite nicht auf den Entzündungspunkt des Gases steigen

Fig. 33.



kann. Von dieser einfachen Thatsache hat Sir Humphry Davy Gebrauch gemacht in seiner Sicherheitslampe für Steinkohlengruben. Dieselbe besteht aus einer kleinen Oellampe, welche in einem Cylinder von Drahtnetz eingeschlossen ist (Fig. 33).

Die Luft, welche die Verbrennung unterhält, hat durch die Löcher des Drahtgeflechtes freien Zutritt, aber die Flamme kann nicht nach aussen durchschlagen, und wenn der Bergmann mit einer solchen Lampe in einen mit schlagenden Wettern erfüllten Raum kommt, können dieselben nicht explodiren, obgleich das explosive Gemisch in den Cylinder eindringt und da kleine Explosionen verursacht. Die Lampe dient also zugleich als Warnungssignal; der Bergmann hat Zeit, die gefährliche Gegend zu verlassen, was um so nöthiger ist, als das Drahtnetz durch die Verbrennung des Gases im Innern zum Glühen gebracht werden kann und dann die durchschlagende Flamme das schlagende Wetter entzündet.

Kohlenstoff und Stickstoff.

Cyanverbindungen.

Kohlenstoff verbindet sich nicht mit Stickstoff selbst bei Weissgluth; wird aber Stickstoff über ein glühendes Gemisch von Kohle und Kaliumcarbonat geleitet, so bildet sich Kaliumcyanid, KCN,

$$K_2CO_3 + N_2 + 4C = 2KCN + 3CO.$$

Diese Verbindung wird fabrikmässig dargestellt, indem man stickstoffhaltige organische Stoffe, wie Haare, Hufe, Klauen, Lederabfälle, mit Aetzkali glüht, und dieselbe ist der Ausgangspunkt für eine Reihe wichtiger Verbindungen, von denen die bekanntesten Blausäure, Berlinerblau und Blutlaugensalz sind. Dieselben enthalten alle die Atomgruppe CN, welche darin die Rolle eines Elementes spielt, indem sie sich sowohl durch einfache Körper vertreten lässt, als auch die damit verbundenen Elemente durch andere ersetzt werden können. Man bezeichnet die Gruppe CN mit dem Namen Cyan (von *κύανος*, blau) und giebt ihr das Zeichen Cy. Wir werden später noch viele solcher Gruppen, welche man zusammengesetzte Radicale nennt, kennen lernen.

Erhitzt man in einer Retorte Kaliumcyanid mit verdünnter Schwefelsäure, so destillirt eine wässerige Lösung von Blausäure, HCN:

$$H_2SO_4 + 2KCN = K_2SO_4 + 2HCN.$$

Versetzt man das Destillat mit Quecksilberoxid, so wird der Wasserstoff durch Quecksilber ersetzt, und man erhält

Quecksilbercyanid, $Hg\left\{\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right.$, welches beim Verdampfen der Lösung in weissen Nadeln auskrystallisirt. Wird über das trockne Salz Schwefelwasserstoff geleitet, so bilden sich Quecksilbersulfid und wasserfreie Blausäure:

$$Hg\left\{\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right. + H_2S = HgS + 2CNH.$$

Die wasserfreie Blausäure ist eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit, welche durchdringend nach bitteren Mandeln riecht, bei 26,5° siedet und bei —15° zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Blausäure ist eines der heftigsten Gifte und wirkt nicht bloss in den Magen gebracht giftig, sondern auch der Dampf in geringer Menge eingeathmet ist tödtlich, weshalb bei der Darstellung der wasserfreien Verbindung die grösste Vorsicht nöthig ist.

Cyangas oder Dicyan $\left\{\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right.$. Quecksilbercyanid zerfällt beim Erhitzen in metallisches Quecksiber und Cyangas, oder Dicyan, ein der Blausäure ähnlich riechendes farbloses, in Wasser lösliches Gas, das giftige Eigenschaften hat und sich bei 20° unter einem Drucke von 4 und bei 0° unter einem von $1\frac{1}{2}$ Atmosphären zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet. Angezündet verbrennt es mit schön purpurfarbener Flamme zu Kohlendioxid und Stickstoff. Leitet man das Gas über erhitztes Kalium, so entsteht Kaliumcyanid:

$$\left.\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}CN\\K\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}CN\\K\end{matrix}\right\}.$$

Chlor.

Atomgewicht 35,37 = Cl. — Volumgewicht 35,37.

Das Chlor kommt in der Natur nur in Verbindungen, namentlich mit Metallen, vor; die wichtigste derselben ist das Natriumchlorid oder Kochsalz, NaCl. Erhitzt man dasselbe mit Mangandioxid und Schwefelsäure, so erhält man freies Chlor, neben Mangansulfat und Natriumsulfat:

$$2\,NaCl + MnO_2 + 2\,H_2SO_4 = 2\,Cl + Na_2SO_4 + MnSO_4 + 2\,H_2O.$$

Zur Darstellung bringt man gleiche Gewichtstheile Mangandioxid und Kochsalz zu einem kalten Gemisch von 2 Theilen Schwefelsäure und 1,5 Theilen Wasser und erhitzt gelinde,

wobei sich ein regelmässiger Strom dieses Gases erzeugt. Das Chlor wurde 1774 von Scheele entdeckt; es ist ein grünlich gelbes Gas (χλωρός, grünlich gelb), welches einen eigenthümlichen erstickenden Geruch besitzt und schon in geringer Menge eingeathmet Husten und Druck auf die Brust, in grösserer Menge Entzündung der Schleimhäute, Blutspeien und den Tod verursacht. Das specifische Gewicht des Gases ist 2,45. Wird es bei 0^0 einem Drucke von 6 Atmosphären ausgesetzt, so verdichtet es sich zu einer gelben Flüssigkeit, welche bei $-33{,}6^0$ siedet und die man noch nicht zum Gefrieren bringen konnte. In Wasser ist das Gas ziemlich löslich, bei 15^0 nimmt ein Raumtheil Wasser 2,37 Raumtheile Chlor auf. Um es aufzusammeln leitet man es auf den Boden einer Flasche, aus der es vermöge seines hohen specifischen Gewichtes die Luft verdrängt, oder man fängt es über warmem Wasser auf; Quecksilber lässt sich nicht dazu verwenden, da das Chlor sich damit, wie mit allen Metallen, direct verbindet. Bringt man unächtes Blattgold (Kupfer) in Chlorgas, so verbrennt es zu Kupferchlorid; gepulvertes Antimon oder Arsen hineingestreut verwandeln sich unter einem Funkenregen in die betreffenden Chloride; Phosphor entzündet sich ebenfalls von selbst und verbrennt mit grünlicher Flamme. Chlor hat besonders grosse Neigung sich mit Wasserstoff zu verbinden; mischt man gleiche Raumtheile der beiden Gase, so erhält man das Chlorknallgas, welches in Berührung mit einer Flamme oder dem Sonnenlichte ausgesetzt heftig explodirt, wobei sich Chlorwasserstoff oder Wasserstoffchlorid bildet. Setzt man Chlorwasser dem Sonnenlichte aus, so verschwindet die gelbe Farbe der Lösung, indem sich unter Freiwerden von Sauerstoff das Chlor mit dem Wasserstoff verbindet. Bringt man eine brennende Kerze in Chlorgas, so erlischt dieselbe nicht, sondern brennt mit trübrother, stark russender Flamme. Das Chlor verbindet sich mit dem Wasserstoff, und Kohlenstoff wird ausgeschieden. Dasselbe findet statt, wenn man mit Terpentinöl (einer Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff) getränktes Papier in eine mit Chlor gefüllte Flasche wirft; dasselbe entzündet sich unter Ausstossung einer dicken Russwolke. Auf dieser Verwandtschaft zu Wasserstoff beruht es, dass Chlor organische Farbstoffe in Gegenwart von Wasser zerstört. Bringt man mit Krapp oder Indigo gefärbte Baumwolle in trocknes Chlorgas, so bleibt die Farbe unverändert, dieselbe verschwindet aber rasch auf Zusatz einiger Tropfen

Wasser; das Chlor verbindet sich mit dem Wasserstoff des Wassers und der freiwerdende Sauerstoff wirkt bleichend, indem er den Farbstoff durch Oxydation zerstört. Das Bleichen mit Chlor beruht auf einer Oxydation, und der Unterschied zwischen Chlorbleiche und Rasenbleiche besteht darin, dass im letzten Falle der Sauerstoff der Luft unter dem Einflusse des Sonnenlichtes langsam auf die Farbstoffe einwirkt, in dem ersten Falle aber der aus dem Wasser entbundene Sauerstoff im Augenblicke des Freiwerdens (*status nascendi*) viel kräftiger oxydirend wirkt.

Wir haben früher schon Beispiele gehabt, dass Elemente, wenn sie aus einer Verbindung in Freiheit gesetzt werden, ein viel activeres chemisches Verhalten zeigen, als im isolirten, freien Zustande. Freier Wasserstoff reducirt Salpetersäure nicht zu Ammoniak; bringt man aber dieselbe in eine Flüssigkeit, in der sich Wasserstoff entwickelt, so wird dieselbe desoxydirt unter Bildung von Ammoniak und Wasser. Es beruht dieses darauf, dass das kleinste Theilchen eines Elementes im freien Zustande nicht aus einem einzelnen Atom, sondern einer Atomgruppe, einem Molecül besteht; das Molecül einer Verbindung besteht aus zwei oder mehreren ungleichartigen Atomen, das eines Elementes aus gleichartigen Atomen. Im Gaszustande nehmen alle Molecüle sowohl von Elementen als Verbindungen gleichen Raum ein; so ist freies Chlor $\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}$, Wasserstoff $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$, Sauerstoff $\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}$ ähnlich wie das freie Cyangas $\left.\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right\}$ ist; wird ein Element aus einer Verbindung in Freiheit gesetzt, so verbinden sich die einzelnen Atome häufig unter sich, und das Element tritt im freien Zustande auf; sind aber Körper gegenwärtig, auf die es chemisch einwirken kann, so werden dieselben angegriffen, indem die chemische Anziehungskraft des freien Atoms ins Spiel kommt, während bei dem isolirten Elemente die Molecüle erst in Atome zerlegt werden müssen, ehe chemische Einwirkung statthat.

Wie auf organische Farbstoffe wirkt Chlor auch auf organische Riechstoffe und wird deshalb ausser zum Bleichen zur Zerstörung von Fäulnissgasen u. s. w. häufig benutzt.

Chlorwasserstoff oder Wasserstoffchlorid.

Moleculargewicht 36,37. — Volumgewicht 36,37.

Chlor und Wasserstoff bilden nur diese eine Verbindung; ein Gemisch gleicher Raumtheile der beiden Gase kann im Dunkeln ohne Veränderung aufbewahrt werden, im zerstreuten Tageslichte geht die Vereinigung allmälig, bei kräftigem Lichte, besonders im Sonnenlichte, unter Explosion vor sich. Das Volum der Gase bleibt dabei unverändert; 1 Molecül Wasserstoff und 1 Molecül Chlor geben 2 Molecüle Chlorwasserstoff:

$$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}.$$

Es findet eine Doppelzersetzung statt; 1 Atom Chlor tauscht seinen Platz mit 1 Atom Wasserstoff, unter dem Einfluss von Licht oder Wärme.

Chlorwasserstoff stellt man am besten durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Natriumchlorid dar; das Natrium ersetzt 1 Atom Wasserstoff in der Schwefelsäure und es bildet sich saures Natriumsulfat:

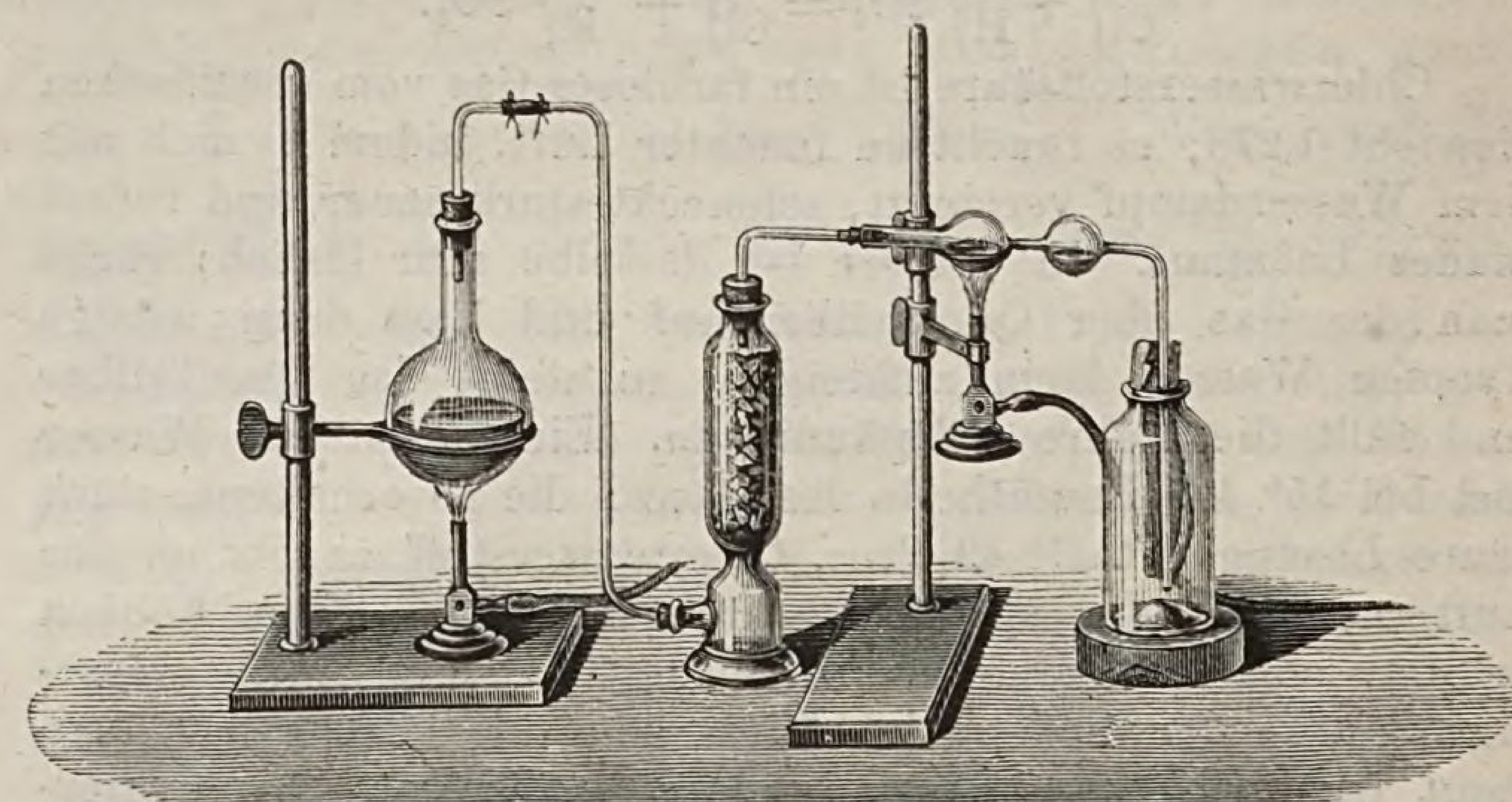
$$\left.\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} SO_4 = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\} SO_4.$$

Chlorwasserstoffsäure ist ein farbloses Gas vom specifischen Gewicht 1,278; es raucht an feuchter Luft, indem es sich mit dem Wasserdampf vereinigt, schmeckt stark sauer und röthet blaues Lackmus. In Wasser ist dasselbe sehr löslich; fängt man das Gas über Quecksilber auf und lässt dann wenige Tropfen Wasser darin aufsteigen, so steigt das Quecksilber und füllt die Röhre vollständig an. Ein Raumtheil Wasser löst bei 15^0 450 Raumtheile des Gases; die so erhaltene, stark saure Lösung enthält 42 Proc. Chlorwasserstoff, raucht an der Luft und hat das specifische Gewicht 1,21. Zum Kochen erhitzt, entweicht erst Gas, dann destillirt eine starke wässerige Säure; der Siedepunkt steigt dabei bis 110^0, wo er constant wird und eine Säure, welche 20,24 Proc. Chlorwasserstoff enthält und ohne Zersetzung übergeht; eine schwächere Säure als diese verliert bei dem Kochen Wasser, bis sie obige Zusammensetzung erlangt hat, und destillirt dann unverändert. Bei vermindertem Drucke wird eine bei einer niederen Temperatur constant siedende Säure erhalten; bei stärkerem Drucke

erhält man eine Säure von höherem Siedepunkte, deren Zusammensetzung je nach dem Siedepunkte wechselt, aber für jede bestimmte Temperatur eine constante ist; man kann daher dieselbe nicht als wirkliche chemische Verbindungen von Wasser und Chlorwasserstoff betrachten. Dasselbe Verhalten zeigen viele andere wässerige Säuren.

Als Nebenproduct wird Salzsäure, wie die wässerige Lösung des Chlorwasserstoffs genannt wird, in enormer Menge bei der Sodafabrikation erhalten. Kochsalz und Schwefelsäure werden in besonderen Oefen erhitzt (siehe Natriumcarbonat) und zwar nimmt man auf 1 Molecül Schwefelsäure 2 Molecüle Kochsalz, da bei der hohen Temperatur das gebildete saure Natriumsulfat sich mit Kochsalz zu Salzsäure und Natriumsulfat umsetzt; diese rohe Salzsäure ist sehr unrein und enthält Eisen, Arsen, Schwefelsäure u. s. w. Bringt man Salzsäure mit Mangandioxid zusammen, so bilden sich Wasser, Manganchlorid und Chlor, und man benutzt diese Zersetzung häufig zur Darstellung von Chlor. Der gasförmige Chlorwasserstoff wirkt in der Kälte nicht auf Mangandioxid, beim Erhitzen aber wird Chlor frei. Der Apparat Fig. 34 ist geeignet, diese Zersetzung zu zeigen. Leitet man das trockne Gas

Fig. 34.



in der Kälte über das in der ersten Kugel enthaltene Mangandioxid, so findet keine Einwirkung statt und das rothe Lackmuspapier in der Flasche verändert sich nicht; erwärmt man aber das Oxid, so bildet sich Wasser, das sich in der zweiten

Kugel ansammelt, und die Flasche füllt sich mit Chlorgas welches das Papier bleicht:

$$4HCl + MnO_2 = Cl_2 + 2H_2O + MnCl_2.$$

Leitet man einen galvanischen Strom, dessen Polenden aus Kohle bestehen müssen, da Metalle angegriffen werden, durch die wässerige Lösung von Chlorwasserstoff, so wird dasselbe in Chlor und Wasserstoff zerlegt, und benutzt man für diesen Versuch einen Apparat, der dem zur Zersetzung des Wassers benutzten ähnlich ist, so findet man, dass gleiche Raumtheile der zwei Gase auftreten. Füllt man eine Glasröhre im Dunkeln mit dem Gasgemenge und bringt das offene Ende in eine Lösung von Kaliumjodid, so steigt die Flüssigkeit in die Röhre und füllt sie genau zur Hälfte; das Chlor verbindet sich mit dem Kalium zu Kaliumchlorid, das freigewordene Jod bleibt mit brauner Farbe in der Flüssigkeit gelöst, und das zurückbleibende Gas besteht aus reinem Wasserstoff. Leitet man das elektrolytische Gasgemenge durch eine starke Glasröhre, welche an beiden Enden zu feinen Spitzen ausgezogen wird, so lange bis alle Luft vollständig daraus verdrängt ist, schmilzt dann die beiden Enden zu, was man mit einiger Vorsicht ausführen kann, und setzt dieselbe allmälig dem Tageslicht langsam aus, so verbinden sich die Gase. Bringt man dann, wenn die Farbe des Chlors vollständig verschwunden ist, das eine Ende unter Wasser und bricht die Spitze ab, so dringt die Flüssigkeit so heftig ein, als ob die Röhre luftleer wäre, ein Beweis, dass die beiden Gase sich vollständig vereinigt haben.

Salpetersalzsäure oder Königswasser.

Einige Metalle, wie Gold und Platin, und verschiedene Metallverbindungen, wie einige Sulfide, welche weder von Salzsäure noch von Salpetersäure angegriffen werden, lösen sich leicht in einem Gemisch der beiden Säuren, namentlich beim Erwärmen auf; die Wirkung eines solchen Gemisches, das unter dem Namen Königswasser (weil es Gold, den König der Metalle, löst) oder Salpetersalzsäure im Laboratorium vielfache Anwendung findet, beruht darauf, dass die Salpetersäure den Wasserstoff der Salzsäure oxydirt und Chlor frei macht, welches sich direct mit den Metallen verbindet und die Sulfide zersetzt. Die Salpetersäure wird dabei zu Stickoxid reducirt, welches sich mit einem Theile des Chlors ver-

einigt und die Verbindung NOCL bildet, welche als ein gelbes Gas entweicht, das durch starke Abkühlung sich zu einer dunkelgelben, sehr flüchtigen Flüssigkeit verdichtet. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man Stickoxid mit Chlor mischt.

Oxide und Oxysäuren des Chlors.

Chlormonoxid, Cl_2O.

Moleculargewicht 86,70.

Chlor geht mit freiem Sauerstoff keine Verbindung ein; leitet man aber Chlorgas über Quecksilberoxid, so entstehen Quecksilberchlorid und Chlormonoxid:

$$HgO + 2Cl_2 = Cl_2O + HgCl_2.$$

Dasselbe ist ein gelbes, dem Chlor ähnlich riechendes Gas, welches sich beim Abkühlen zu einer dunkelgelben Flüssigkeit verdichtet, welche bei 19^0 siedet und sehr leicht, wie das Gas selbst, oft mit heftiger Explosion in Sauerstoff und Chlor zerfällt; Wasser nimmt diese Verbindung reichlich auf und giebt eine gelbe Lösung, welche kräftig oxydirend wirkt und organische Farbstoffe rascher zerstört als Chlor, indem dabei doppelt so viel Sauerstoff in Wirkung tritt:

$$Cl_2 + H_2O = 2HCl + O$$
$$Cl_2O + H_2O = 2HCl + O_2.$$

Leitet man Chlor in eine verdünnte kalte Lösung von Aetznatron, so entsteht ein Gemenge von Natriumchlorid und der Verbindung NaClO, welche den Namen Natriumhypochlorit (oder unterchlorigsaures Natron) führt:

$$2NaOH + Cl_2 = NaOCl + NaCl + H_2O.$$

Wendet man statt des Natrons Aetzkalk (gelöschten Kalk) an, so erhält man in ähnlicher Weise den Chlorkalk, der Calciumhypochlorit neben Calciumchlorid enthält.

Versetzt man die Lösung eines Hypochlorits mit verdünnter Salpetersäure und destillirt, so erhält man eine wässerige Lösung von Chlormonoxid, welche man als unterchlorige Säure, HOCl, betrachten muss:

$$HNO_3 + NaOCl = NaNO_3 + HOCl,$$

d. h. zwischen Chlormonoxid und den Hypochloriten finden analoge Beziehungen statt, wie zwischen Kohlendioxid und

den Carbonaten. Salzsäure zersetzt unterchlorige Säure unter Freiwerden von Chlor:

$$\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}.$$

Man benutzt diese Reaction bei der Anwendung des Chlorkalks als Bleichmittel. Die Zeugstücke werden zuerst in Chlorkalklösung und dann in verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure, welche aus Calciumchlorid Salzsäure frei macht, getaucht; das freiwerdende Chlor kommt in innige Berührung mit den Fasern und wirkt deshalb schnell und kräftig.

Chlorsäure: $HClO_3$.

Moleculargewicht 84,25.

Durch Einleiten von Chlor in eine warme concentrirte Lösung von Aetzkali erhält man Kaliumchlorat und Kaliumchlorid:

$$6KOH + 6Cl = 5KCl + KClO_3.$$

Das Kaliumchlorat ist in kaltem Wasser schwer löslich; es krystallisirt daher bei dem Erkalten der Lösung zum grössten Theile aus und kann durch Umkrystallisiren leicht von dem löslichen Kaliumchlorid getrennt werden. Versetzt man eine Lösung von Kaliumchlorat mit Kieselfluorwasserstoff, so bildet sich in Wasser unlösliches Kieselfluorkalium und wässerige Chlorsäure:

$$H_2SiFl_6 + 2KClO_3 = K_2SiFl_6 + 2HClO_3.$$

Durch Verdampfen im luftleeren Raum kann diese Lösung concentrirt werden, und man erhält die Chlorsäure als syrupartige Flüssigkeit, welche sich schon bei 40^0 zersetzt und sehr heftig oxydirend wirkt. Papier entzündet sich in Berührung mit der Flüssigkeit; ebenso Schwefel und Phosphor. Die Zusammensetzung dieser Verbindung wird dadurch gefunden, dass man die Menge von Sauerstoff bestimmt, welche Kaliumchlorat beim Erhitzen verliert, sowie die Gewichtsmengen von Chlor und Kalium, welche im rückständigen Kaliumchlorid enthalten sind. Diese Analyse führt zur Formel $KClO_3$ für Kaliumchlorat; das Wasserstoffsalz oder die Chlorsäure ist demnach $HClO_3$.

Das der Chlorsäure entsprechende Chlorpentoxid, $\left.\begin{matrix}ClO_2\\ClO_2\end{matrix}\right\}O$, ist unbekannt.

Chlortrioxid: Cl_2O_3.

Moleculargewicht 118,62. — Volumgewicht 59,31.

Diese Verbindung entsteht, wenn Kaliumchlorat mit Salpetersäure in Gegenwart leicht oxydirbarer Körper wie Arsentrioxid oder Zucker erwärmt wird:

$$2KClO_3 + 2HNO_3 + As_2O_3 + 2H_2O = Cl_2O_3 + 2KNO_3 + 2H_3AsO_4.$$

Chlortrioxid ist ein grüngelbes Gas, welches durch starke Kälte zu einer rothbraunen Flüssigkeit verdichtet werden kann und sich in Wasser zu einer gelben Flüssigkeit löst, die sehr stark oxydirend wirkt und organische Farbstoffe rasch bleicht. Die Lösung enthält chlorige Säure, $HClO_2$, eine Substanz, welche nur in wässeriger Lösung existirt und von der sich eine Reihe Salze, die Chlorite, ableiten.

Chlorperoxid: ClO_2.

Moleculargewicht 67,29. — Volumgewicht 33,65.

Bringt man zu stark abgekühlter concentrirter Schwefelsäure vorsichtig Kaliumchlorat in kleinen Portionen, so entwickelt sich Chlorperoxid als ein dunkelgelbes Gas, welches sich beim Abkühlen zu einer rothbraunen Flüssigkeit verdichtet. Chlorperoxid riecht eigenthümlich chlorartig und zugleich nach gebranntem Zucker; es ist ein sehr gefährlicher Körper, welcher sich sehr leicht mit der furchtbarsten Explosion zersetzt. Das Gas ist in Wasser löslich; diese Lösung enthält aber keine eigenthümliche Säure, sondern giebt mit einer Base neutralisirt ein Gemenge von Chlorit und Chlorat; die Verbindung verhält sich also analog dem Stickstoffperoxid.

Perchlorsäure oder Ueberchlorsäure: $HClO_4$.

Moleculargewicht 100,21.

Diese Verbindung kann auf verschiedene Weise aus der Chlorsäure erhalten werden; sie entsteht als Zersetzungsproduct der Chlorsäure durch Licht oder Wärme:

$$3HClO_3 = HClO_4 + H_2O + Cl_2 + 2O_2.$$

Wird Kaliumchlorat erhitzt, so schmilzt dasselbe und giebt Sauerstoff aus; bei einem gewissen Punkte wird die Masse fest und besteht nun aus einem Gemische von Kaliumchlorid und Kaliumperchlorat:

$$2KClO_3 = KClO_4 + KCl + O_2.$$

Beim weiteren Erhitzen zerfällt das Perchlorat ebenfalls in Sauerstoff und Kaliumchlorid. Kaliumperchlorat lässt sich leicht vom Kaliumchlorid trennen und rein erhalten, da es in kaltem Wasser wenig löslich ist. Um daraus die reine Perchlorsäure darzustellen, destillirt man 1 Theil des Salzes mit 4 Theilen Schwefelsäure und erhält die Säure als eine im reinen Zustande farblose, gewöhnlich aber gelb gefärbte Flüssigkeit, welche stark an der Luft raucht, bei 15,5° das specifische Gewicht 1,78 hat und auf organische Körper heftig oxydirend einwirkt, Papier und Holz entzündet, auf Holzkohle getropft explodirt und auf die Haut gebracht gefährliche Wunden erzeugt. Die Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen und ebenso beim Aufbewahren nach einiger Zeit unter Explosion. Mit Wasser mischt sie sich unter starker Erhitzung und bildet damit eine krystallisirte Verbindung $HClO_4 + H_2O$, welche bei 50° schmilzt und sich in mehr Wasser zu einer öligen, stark sauren Flüssigkeit löst, welche beim Kochen eine bei 203° siedende, wässerige Säure liefert, die 72,3 Proc. Perchlorsäure enthält. Erhitzt man das krystallisirte Hydrat gelinde in einer kleinen Retorte, so zerfällt es in wasserfreie Säure, welche überdestillirt, und wasserhaltige ölige Säure, die zurückbleibt.

Die Säuren des Chlors bilden eine fortlaufende Reihe, in der ein jedes Glied sich vom vorhergehenden durch Mehrgehalt von 1 Atom Sauerstoff unterscheidet:

HCl	Chlorwasserstoffsäure
$HClO$	Unterchlorige Säure
$HClO_2$	Chlorige Säure
$HClO_3$	Chlorsäure
$HClO_4$	Perchlorsäure.

Chlor und Stickstoff.

Leitet man Chlor in eine wässerige Ammoniaklösung, so wird Stickstoff frei, ist aber Chlor im Ueberschuss vorhanden, so scheiden sich schwere, ölige Tropfen einer Verbindung aus, welche mit einem festen Körper berührt mit der fürchter-

lichsten Gewalt explodirt, so dass beim Handhaben der allerkleinsten Menge die grösste Vorsicht nöthig ist; dieselbe wird Chlorstickstoff genannt; ihre genaue Zusammensetzung hat bei der leichten Zersetzlichkeit und Gefährlichkeit des Körpers noch nicht genau ermittelt werden können.

Chlor und Kohlenstoff.

Chlor geht weder in der Kälte noch beim Erhitzen mit Kohlenstoff directe Verbindung ein; man kann aber in mehreren Kohlenwasserstoffen den Wasserstoff Atom für Atom durch Chlor ersetzen; wirkt z. B. Chlor auf Sumpfgas, so treten die folgenden Reactionen ein:

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + ClH$$
$$CH_3Cl + Cl_2 = CH_2Cl_2 + ClH$$
$$CH_2Cl_2 + Cl_2 = CH\ Cl_3 + ClH$$
$$CH\ Cl_3 + Cl_2 = CCl_4 + ClH.$$

Diese und ähnliche Verbindungen werden später bei den betreffenden Kohlenwasserstoffen näher beschrieben werden.

Brom.

Atomgewicht 79,75 = Br. — Volumgewicht = 79,75.

Das Brom, das in seinen chemischen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit Chlor zeigt, wurde 1826 von Balard zuerst aus dem Meerwasser dargestellt, in welchem es als Sodium- und Magnesiumbromid enthalten ist; dieselben Bromide kommen in vielen Salzquellen, sowie Salinen und im Wasser des Todten Meeres vor. Da die Bromide leichter löslich sind, als die anderen Salze, so lässt man die letzteren erst auskrystallisiren und erhitzt die Mutterlaugen mit Braunstein und Schwefelsäure, wodurch das Brom frei wird und sich als rothbrauner Dampf verflüchtigt, welcher sich beim Abkühlen zu einer dunkelrothbraunen Flüssigkeit verdichtet, welche bei 63° siedet und bei — 7,3° zu einer festen krystallinischen Masse erstarrt. Das Brom ist sehr flüchtig und verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch; das specifische Gewicht ist 3,187 bei 0°. Brom riecht unangenehm dem Chlor ähnlich (βρῶμος, Gestank); der Dampf greift die

Augen und Schleimhäute stark an. 30 Theile Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 1 Theil Brom auf; diese Lösung wirkt oxydirend und bleichend, schwächer jedoch als Chlor.

Bromwasserstoff oder Wasserstoffbromid, HBr.

Moleculargewicht 80,75. — Volumgewicht 40,375.

Wasserstoff verbindet sich nicht mit Brom unter Einfluss des Sonnenlichtes, wohl aber beim Erhitzen. Man stellt diese Verbindung dar, indem man Phosphorbromid mit Wasser zersetzt, oder amorphen Phosphor und Brom mit Wasser zusammenbringt, wobei sich unter heftiger Reaction Phosphorsäure und Wasserstoffbromid bilden:

$$P + 5\,Br + 4\,H_2O = 5\,HBr + H_3PO_4.$$

Es ist ein farbloses Gas, das an der Luft raucht und sich dem Wasserstoffchlorid sehr ähnlich verhält; die concentrirte wässerige Lösung bildet eine rauchende, stark saure und ätzende Flüssigkeit. Chlor zersetzt den Bromwasserstoff, unter Bildung von Chlorwasserstoff und Freiwerden von Brom. Das Gas verdichtet sich bei — 73° zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei — 87° zu einer eisähnlichen Masse erstarrt.

Oxysäuren des Broms.

Unterbromige Säure, HBrO.

Trocknes Brom und Quecksilberoxid geben nicht, analog dem Chlor, ein Oxid des Broms, sondern es entstehen Quecksilberbromid und freier Sauerstoff. Bringt man aber Quecksilberoxid zu Bromwasser, so erhält man eine wässerige, strohgelbe Lösung von unterbromiger Säure:

$$HgO + 2\,Br_2 + H_2O = HgBr_2 + 2\,BrOH.$$

Dieselbe zerfällt beim Erwärmen leicht in Brom und Sauerstoff und wirkt auf organische Körper der unterchlorigen Säure ähnlich oxydirend und bleichend. Brom giebt mit gelöschtem Kalk ein dem Chlorkalk analoges Gemenge von Calciumbromid und Calciumhypobromit.

Bromsäure, $HBrO_3$.

Brom löst sich in Kalilauge unter Bildung von Kaliumbromid und Kaliumbromat; setzt man Brom zu einer Lösung von Kaliumchlorat, so entweicht das Chlor und wird durch Brom ersetzt; während also Chlor das Brom aus der Wasserstoffverbindung verdrängt, findet das Umgekehrte bei der Oxysäure statt. Die freie Bromsäure wird auf dieselbe Weise wie Chlorsäure erhalten und hat die grösste Aehnlichkeit mit derselben.

Gegen Ammoniak und Kohlenwasserstoffe zeigt das Brom ein dem Chlor sehr ähnliches Verhalten.

Jod.

Atomgewicht 126,53 = J. — Volumgewicht 126,53.

Das Jod findet sich in der Natur mit Metallen verbunden im Seewasser, in gewissen Quellen und einigen seltenen Mineralien. Zur Darstellung benutzt man die Asche der Seepflanzen (Tange), welche unter dem Namen Kelp oder Varec bekannt ist; dieselbe wird ausgelaugt, und die Lösung eingedampft; schwer lösliche Sulphate und Chloride scheiden sich zuerst aus, und lösliches Magnesiumjodid und Natriumjodid bleiben in der Mutterlauge, welche mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt Jod liefert. Das Jod, welches 1812 von Courtois entdeckt wurde, ist ein fester, graumetallisch glänzender Körper, welcher in rhombischen Tafeln und Pyramiden krystallisirt, bei 17° das specifische Gewicht 4,95 hat, bei 113,6° schmilzt und über 200° siedet. Chemisch reines Jod bildet einen tiefblauen Dampf, welcher im verdünnten Zustande violett (ἰωειδής, veilchenfarbig) erscheint und 8,72 mal schwerer als Luft ist. Das Jod verflüchtigt sich schon, der Luft ausgesetzt, bei gewöhnlicher Temperatur; der Dampf riecht eigenthümlich, etwas an Chlor erinnernd. In Wasser ist es nur wenig löslich; die Lösung bleicht nicht organische Farbstoffe; in Lösungen von Jodiden und in Alkohol löst es sich mit brauner und in Chloroform und Schwefelkohlenstoff mit schön violetter Farbe.

Mit Stärkemehl bildet das Jod eine eigenthümliche tiefblaue Verbindung, deren Farbe so intensiv ist, dass man die geringsten Spuren von freiem Jod damit auffinden kann; man benutzt diese Reaction, um die Gegenwart von Jodverbindungen nachzuweisen. Versetzt man eine sehr verdünnte Lösung von Kaliumjodid in Wasser mit dünnem Stärkekleister, so tritt keine Veränderung ein; auf Zusatz einiger Tropfen Chlorwasser färbt sich die Flüssigkeit schön blau durch das vom Chlor in Freiheit gesetzte Jod; setzt man Ueberschuss von Chlor zu, so verschwindet die blaue Farbe wiederum, indem eine Verbindung von Chlor und Jod entsteht, welche Stärkemehl nicht färbt. Das Jod ist ein heftiges Gift; es wird, so wie auch einige seiner Verbindungen in der Medicin angewendet. Die officinelle Jodtinctur ist eine Lösung von 1 Theil Jod in 10 Theilen Weingeist vom specifischen Gewicht 0,832.

Jodwasserstoff oder Wasserstoffjodid, HJ.

Moleculargewicht 127,53. — Volumgewicht 63,765.

Das Jod hat viel geringere Verwandtschaft zu Wasserstoff als Brom und Chlor; Jodwasserstoff wird durch Einwirkung von Wasser auf Phosphortrijodid erhalten, welche sich zu Jodwasserstoff und phosphoriger Säure zersetzen:

$$PJ_3 + 3\,H_2O = 3\,JH + PO_3H_3.$$

Um es darzustellen, bringt man einen Theil amorphen Phosphor und 15 Theile Wasser in einen Kolben, der in kaltem Wasser steht und fügt allmälig 20 Theile Jod hinzu. Sobald keine Einwirkung mehr bemerkbar ist, erhitzt man gelinde und erhält so eine regelmässige Entwickelung des Gases. Jodwasserstoff ist ein farbloses Gas, das an der Luft stark raucht, sich durch Druck zu einer Flüssigkeit verdichtet, welche bei -55^0 erstarrt, und sich sehr leicht in Wasser löst; eine Lösung, welche 57 Proc. Wasserstoffjodid enthält, siedet bei 127^0 ohne Zersetzung. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer, zersetzt sich allmälig bei Luftzutritt unter Ausscheidung von Jod; schneller geht diese Zersetzung durch oxydirende Körper, wie Salpetersäure, vor sich.

Oxide und Oxysäuren des Jods.

Jod löst sich in Alkalien auf; diese Lösungen haben keine bleichenden Eigenschaften wie Chlorkalk, indem Jod keine demselben entsprechende Verbindung bildet, sondern bei dieser Reaction stets ein Jodat neben einem Jodid entsteht:

$$6\,J + 6\,KHO = 5\,KJ + KJO_3 + 3\,H_2O.$$

Bringt man Jod zu einer warmen Auflösung von Kaliumchlorat und setzt einige Tropfen Salpetersäure hinzu, so findet eine stürmische Chlorentwickelung statt, und die Flüssigkeit scheidet beim Erkalten schwer lösliches Kaliumjodat ab.

Jodsäure, HJO_3, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Jod und Wasser:

$$J + 3\,H_2O + 5\,Cl = HJO_3 + 5\,HCl,$$

sowie auch durch Oxydation des Jods mit warmer Salpetersäure. Jodsäure ist ein fester Körper, welcher in weissen Tafeln krystallisirt und auf 170° erhitzt sich zu Jodpentoxid, J_2O_5 (Jodsäureanhydrid), und Wasser zersetzt; das Jodpentoxid zerfällt bei stärkerem Erhitzen in Jod und Sauerstoff.

Perjodsäure, HJO_4. Das Kaliumsalz dieser Säure, welches dem Kaliumperchlorat sehr ähnlich ist, bildet sich, wenn man Chlor in eine Lösung von Kaliumjodat und Aetzkali leitet:

$$KJO_3 + 2\,KOH + Cl_2 = KJO_4 + 2\,KCl + H_2O.$$

Die freie Perjodsäure bildet weisse Krystalle, $HJO_4 + 2\,H_2O$, die beim Erhitzen in Jodpentoxid, Wasserstoff und Sauerstoff zerfallen.

Jod und Stickstoff.

Die drei Atome Wasserstoff im Ammoniak lassen sich ganz oder theilweise durch Jod ersetzen. Diese Verbindungen sind schwarze Pulver, welche die Eigenschaft haben im trocknen Zustande mit einem festen Körper berührt, oder häufig von selbst sich mit heftigem Knalle und unter Entwickelung von violetten Joddämpfen zu zersetzen. Man erhält dieselben bei

der Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Jod; um den reinen Jodstickstoff, NJ_3, darzustellen, setzt man zu einer gesättigten Lösung von Jod in Alkohol die dreifache Menge concentrirter Ammoniaklösung, wobei folgende Reaction stattfindet:

$$4\,NH_3 + 6\,J = NJ_3 + 3\,NH_4J.$$

Fluor.

Atomgewicht 19 = F.

Fluor kommt mit Metallen verbunden in vielen Mineralien vor. Die wichtigsten sind Flussspath oder Calciumfluorid, CaJ_2, der in Würfeln, Octaëdern u. s. w. krystallisirt und im Harz, Sachsen, Böhmen und besonders schön in Derbyshire in England gefunden wird, und Kryolith, $6\,NaJ + Al_2F_6$, der in grossen Massen in Grönland vorkommt; Fluorverbindungen finden sich auch in kleinerer Menge im Thier- und Pflanzenreich; Calciumfluorid ist z. B. in den Zähnen enthalten. Das Fluor ist im freien Zustande noch unbekannt; die Schwierigkeit, dasselbe zu isoliren, beruht darauf, dass es zu den meisten Elementen eine sehr grosse Verwandtschaft hat; besonders hat es grosse Neigung, sich mit Wasserstoff zu vereinigen und lässt sich deshalb nicht auf die Weise wie Chlor isoliren.

Fluorwasserstoff, FH.

Moleculargewicht 20. — Volumgewicht 10.

Erhitzt man feingepulvertes Calciumfluorid mit concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich farbloses Fluorwasserstoffgas und Calciumsulfat bleibt zurück:

$$Ca\begin{cases}F\\F\end{cases} + H_2SO_4 = 2\,FH + CaSO_4.$$

Die Darstellung muss in einer Retorte von Blei oder Platin geschehen, da Glasgefässe angegriffen werden. Die gasförmige Verbindung verdichtet sich bei starkem Abkühlen zu einer farblosen, sehr flüchtigen Flüssigkeit, welche bei 19,4° siedet, höchst ätzend ist und auf der Haut schmerzhafte Wunden und Geschwüre erzeugt; ähnlich wirkt der Dampf, weshalb man beim Arbeiten mit diesem Körper sehr vorsichtig

sein muss. Fluorwasserstoff ist sehr löslich in Wasser und verbindet sich damit unter Erwärmen; die stark saure Lösung, die gewöhnlich *Flusssäure* genannt wird, bewahrt man am besten in Flaschen von Guttapercha auf. Die merkwürdigste Eigenschaft dieser Verbindung ist ihre Wirkung auf Glas, welches durch dieselbe angefressen oder geätzt wird, und es beruht dies auf der Neigung des Fluors, sich mit Silicium (einem Hauptbestandtheil des Glases) zu einer gasförmigen Verbindung zu vereinigen. Man benutzt deshalb die gasförmige Säure sowohl, wie die wässerige Lösung, um Glas zu ätzen. Dasselbe wird mit einer dünnen Lage von Wachs oder Aetzgrund überzogen, die zu ätzenden Stellen werden mit einem Stahlstifte eingravirt und dann der Wirkung der Säure ausgesetzt.

Auf dieselbe Weise lassen sich Fluorverbindungen leicht nachweisen, indem man dieselben in einem Platintiegel mit Schwefelsäure erhitzt und die Dämpfe auf eine Glasplatte einwirken lässt, die mit Wachs überzogen ist, in das man Schriftzüge eingravirt hat.

Die vier im Vorhergehenden abgehandelten Elemente Fluor, Chlor, Brom und Jod bilden eine natürliche Gruppe, deren Glieder sich chemisch ausserordentlich ähnlich verhalten, und von allen anderen Elementen dadurch unterscheiden, dass sie mit Wasserstoff gasförmige Verbindungen bilden, welche starke Säuren sind, und welche im Molecül 1 Atom oder 1 Volum des gasförmigen Elementes verbunden mit 1 Atom oder 1 Volum Wasserstoff enthalten.

Die physikalischen Eigenschaften dieser Elemente ändern sich mit dem Atomgewichte; je höher dasselbe, um so höher ist der Siedepunkt und Schmelzpunkt, um so grösser das specifische Gewicht und um so dunkler die Farbe. Bei gewöhnlicher Temperatur ist Chlor ein Gas, Brom eine Flüssigkeit und Jod ein fester Körper; das flüssige Chlor ist eine gelbe durchsichtige Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1,33; Brom ist nur in dünnen Schichten durchscheinend und hat das specifische Gewicht 3,187, während das geschmolzene Jod undurchsichtig ist und sein specifisches Gewicht 4,00 beträgt.

Das Atomgewicht und daher auch die Dampfdichte des ns ist nahe das Mittel von denen von Chlor und Jod

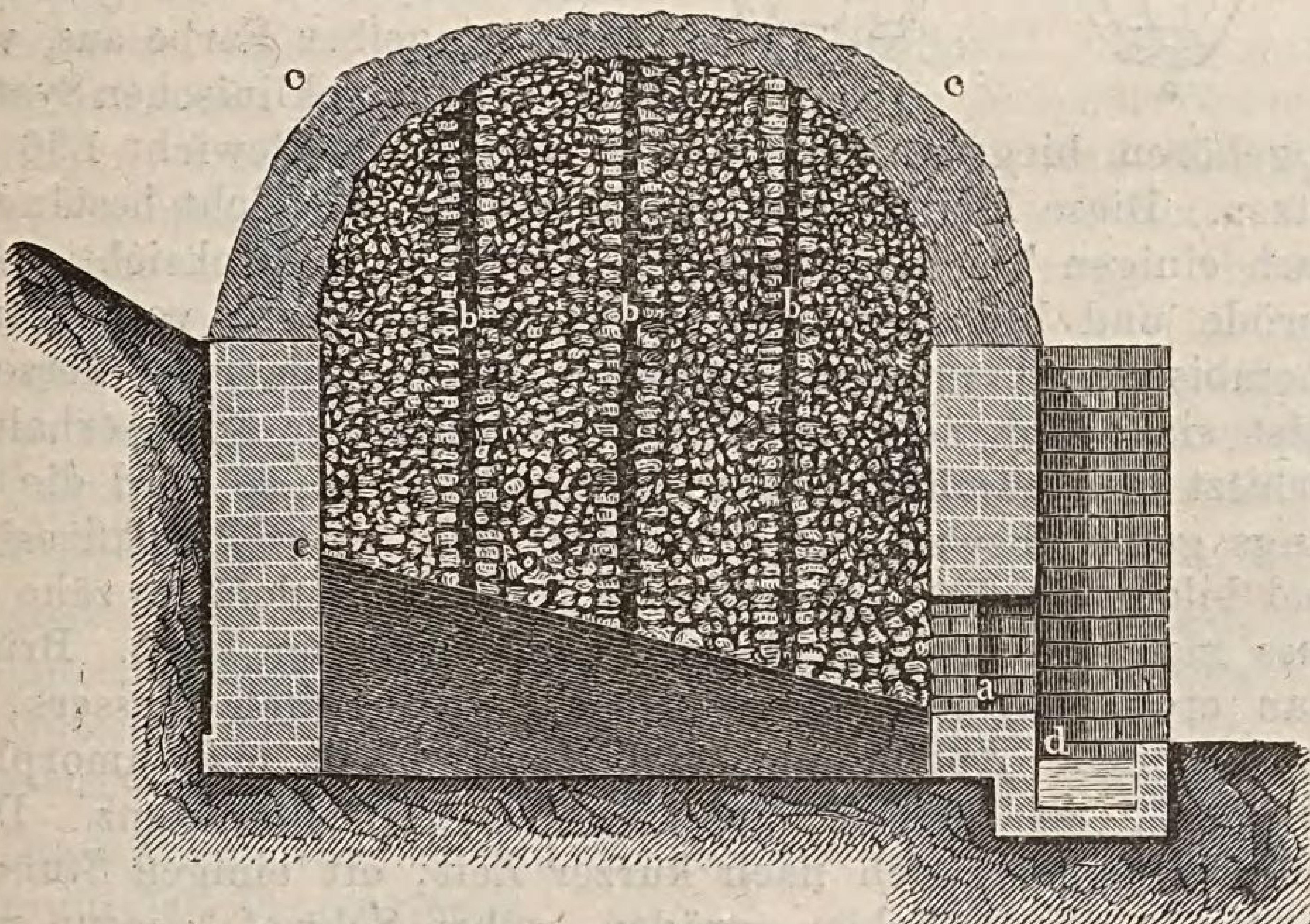
$\frac{35,37 + 126,53}{2} = 80,45$ (anstatt 79,75), und in allen seinen Eigenschaften steht es halbwegs zwischen Chlor und Jod.

Schwefel.

Atomgewicht 31,98 = S. Volumgewicht des Dampfes = 31,98.

Der Schwefel ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt und findet sich im freien Zustande in der Nähe von thätigen, sowie erloschenen Vulcanen, in Europa namentlich in Sicilien und Island. In Verbindung mit Metallen bildet er viele der wichtigsten Erze, wie Bleiglanz, PbS, Zinkblende, ZnS, Eisenkies, FeS_2, Kupferkies, Cu_2S, Fe_2S_3, u. s. w. Mit Sauerstoff und Metallen vereinigt bildet er eine Classe von Salzen, welche Sulfate oder schwefelsaure Salze genannt werden, und von denen einige häufig als Mineralien vorkommen, wie Gyps oder Calciumsulfat, $SO_4Ca + 2H_2O$, Schwerspath oder Bariumsulfat, SO_4Ba, Glaubersalz oder Natriumsulfat, $SO_4Na_2 + 10H_2O$, u. s. w. Der natürlich vorkommende Schwefel ent-

Fig. 35.

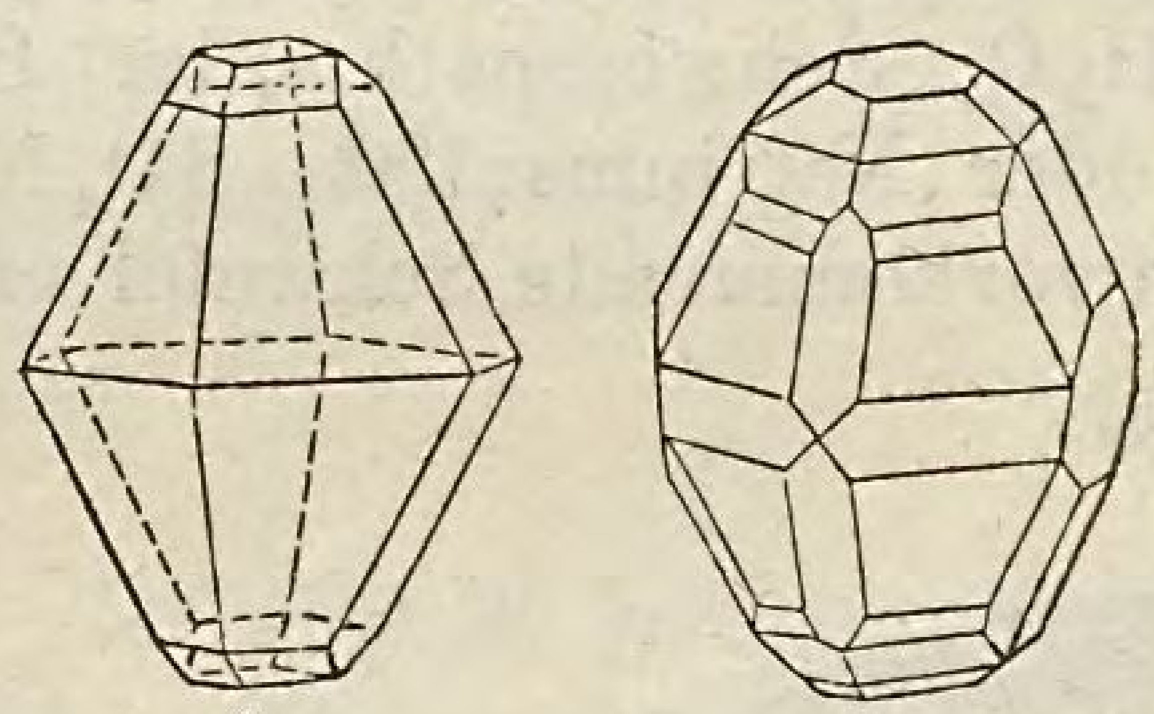


hält gewöhnlich mineralische Beimengungen; um dieselben zu entfernen, baut man aus dem Schwefelerz grosse meilerartige Haufen auf (Fig. 35) und zündet den Schwefel an, von dem

der kleinere Theil verbrennt, die grössere Menge aber schmilzt und in Gruben abläuft. Dieser Rohschwefel wird gewöhnlich noch einer zweiten Reinigung unterworfen oder raffinirt, indem man ihn in gusseisernen Kesseln destillirt und den Dampf in eine grosse gemauerte Kammer leitet, wo er sich durch schnelle Abkühlung in dem grossen Luftraume anfangs als ein feines krystallinisches Pulver, Schwefelblumen genannt, niederschlägt; ähnlich wie Wasserdampf unter den Gefrierpunkt des Wassers abgekühlt als Schnee niederfällt. Die Kammer erwärmt sich nach und nach und flüssiger Schwefel sammelt sich auf dem Boden an; derselbe wird in hölzerne Formen gegossen und kommt als Stangenschwefel in den Handel.

Der gediegene Schwefel ist gelb, durchscheinend, spröde und findet sich häufig in wohlausgebildeten Krystallen, welche dem rhombischen System angehören (Fig. 36); er hat das specifische Gewicht 2,07 und schmilzt bei 114,5⁰ zu einer bernsteingelben Flüssigkeit. Lässt man geschmolzenen Schwefel langsam erkalten, so scheiden sich beim Festwerden lange prismatische Krystalle von glänzend bernsteingelber Farbe aus, welche dem monoklinischen System angehören, biegsam sind und das specifische Gewicht 1,96 besitzen. Diese Modification des Schwefels ist nicht beständig; nach einigen Tagen werden die Krystalle undurchsichtig und spröde und bestehen nun aus einem Haufwerk von kleinen rhombischen Krystallen. Schwefel ist also dimorph; derselbe lässt sich aber noch in dritter allotropischer Form erhalten. Erhitzt man nämlich geschmolzenen Schwefel, so wird die anfangs gelbe, bewegliche Flüssigkeit dunkler und dickflüssiger und bildet bei 230⁰ eine rothbraune Masse, welche so zähe ist, dass man sie aus dem Gefäss kaum ausgiessen kann. Bringt man etwas davon in eine grosse Menge kalten Wassers, so dass schnelle Abkühlung erfolgt, so erhält man amorphen Schwefel, als braune, weiche, elastische Substanz. Derselbe verwandelt sich nach kurzer Zeit, oft einigen Stunden wieder in gewöhnlichen, spröden, gelben Schwefel; wenn man ihn auf 100⁰ erhitzt, geht diese Veränderung augenblicklich vor sich, wobei so viel Wärme frei wird, dass die Temperatur nahe zum Schmelzpunkt steigt. Ueber 250⁰ erhitzt, wird

Fig. 36.



der geschmolzene Schwefel wieder dünnflüssig; die rothbraune Flüssigkeit siedet bei 450° und bildet einen rothbraunen Dampf.

Schwefel ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, aber leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und in Terpentinöl; aus diesen Lösungen scheidet er sich beim langsamen Verdampfen des Lösungsmittels in wohlausgebildeten Krystallen ab, welche dieselbe Form besitzen, wie der natürlich vorkommende Schwefel. Der amorphe Schwefel ist, auch nachdem er fest geworden ist, in Schwefelkohlenstoff unlöslich; die Schwefelblumen sind ein Gemisch von solchem unlöslichen und von rhombischem Schwefel. Erhitzt man Schwefel an der Luft oder in Sauerstoff, so entzündet er sich und verbrennt mit blauer Flamme zu Schwefeldioxid, ein Gas, das einen eigenthümlichen, erstickenden Geruch besitzt; er geht ferner directe Verbindung ein mit Wasserstoff und den Elementen der Chlorgruppe, mit Kohlenstoff und der Mehrzahl der einfachen Körper; viele Metalle verbrennen in Schwefeldampf ähnlich wie in Sauerstoffgas, und bilden Sulfide.

Oxide und Oxysäuren des Schwefels.

Schwefel bildet zwei Oxide: Schwefeldioxid, SO_2, und Schwefeltrioxid, SO_3, welche sich mit einem Molecül Wasser vereinigen, wodurch H_2SO_3, schweflige Säure, und H_2SO_4, Schwefelsäure, entstehen; ausser diesen bildet der Schwefel noch sechs andere Oxysäuren, deren entsprechenden Oxide unbekannt sind. Letztere Säuren sind von geringer Wichtigkeit und im freien Zustand äusserst unbeständig, dieselben bilden aber durch Ersetzung von Wasserstoff durch Metalle wohl definirte Salze. Die Zusammensetzung dieser Oxysäuren ist die folgende:

Unterschweflige Säure .	H_2SO_2	Dithionsäure . . .	$H_2S_2O_6$
Schweflige Säure . . .	H_2SO_3	Trithionsäure . .	$H_2S_3O_6$
Schwefelsäure	H_2SO_4	Tetrathionsäure .	$H_2S_4O_6$
Thioschwefelsäure*) . .	$H_2S_2O_3$	Pentathionsäure .	$H_2S_5O_6$.

Diese Verbindungen sind ein schönes Beispiel des Gesetzes der multiplen Proportionen.

*) Die fünf letzten Verbindungen, die Polythionsäuren, haben ihren Namen von θεῖον, Schwefel, erhalten.

Schwefeldioxid, SO_2.

Moleculargewicht 63,90. — Volumgewicht 31,95.

Schwefeldioxid ist ein farbloses Gas, das den erstickenden Geruch des brennenden Schwefels besitzt, und das specifische Gewicht 2,21 hat; 1 Raumtheil Wasser absorbirt bei 10° 51,38 Vol., bei 20° 36,22 Vol. Bei starker Abkühlung verdichtet es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei — 8° siedet und bei — 79° zu einer eisähnlichen Masse erstarrt.

Anstatt durch Verbrennen von Schwefel stellt man das Schwefeldioxid gewöhnlich durch Erhitzen von Kupferfeilspänen mit concentrirter Schwefelsäure dar:

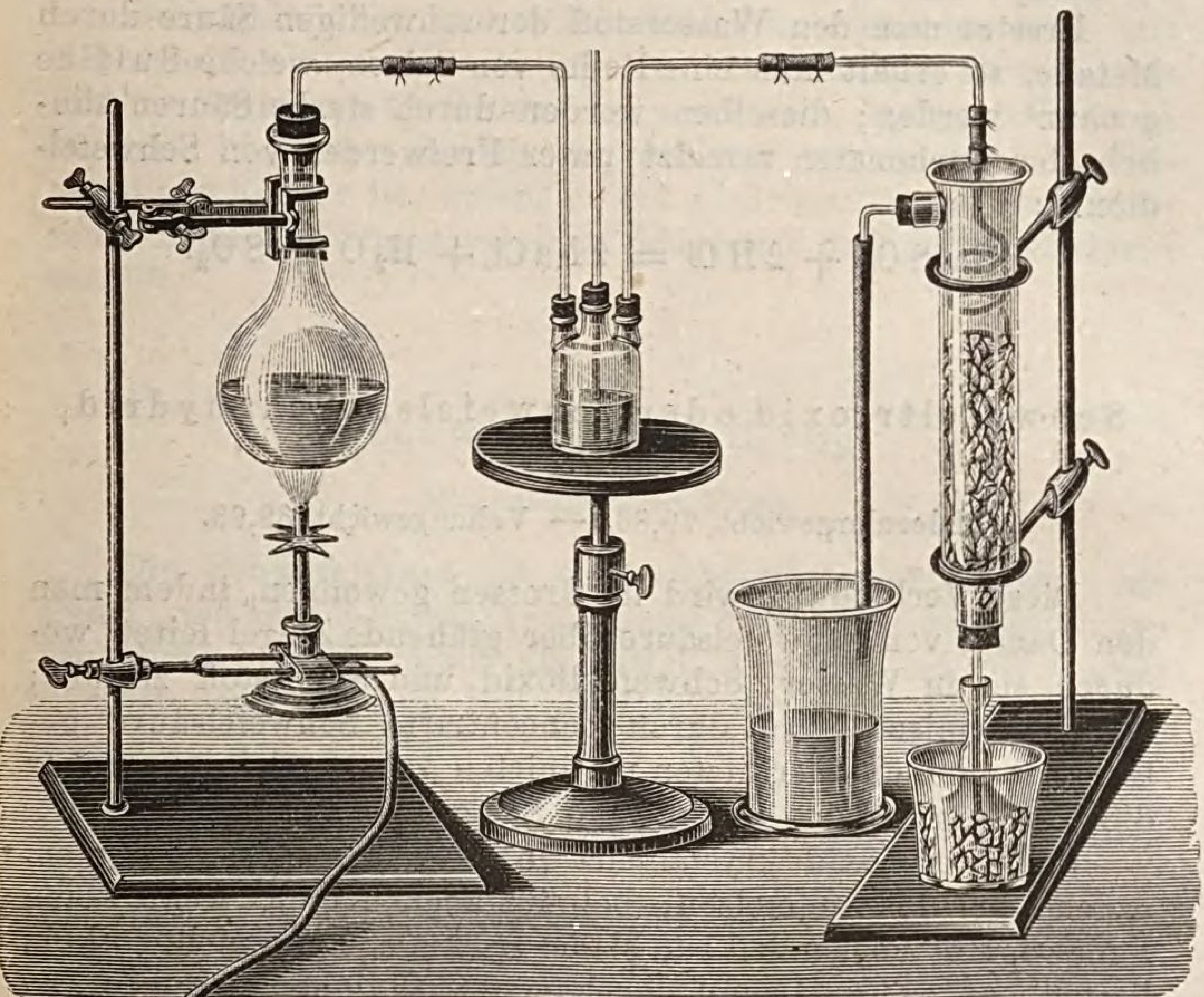
$$2 H_2SO_4 + Cu = CuSO_4 + SO_2 + 2 H_2O,$$

und fängt dasselbe wie Kohlendioxid durch Verdrängung der Luft oder über Quecksilber auf; um es als Flüssigkeit zu erhalten, leitet man das gewaschene Gas durch eine spiralförmig gewundene Röhre, welche mit einem Gemenge von Eis und Salz umgeben ist und sammelt die condensirte Flüssigkeit in einem kleinen Kölbchen, das in derselben Kältemischung steht (Fig. 37). Hat sich eine hinlängliche Menge der Flüssigkeit angesammelt, so schmilzt man den Hals des Kölbchens zu und kann so das flüssige Oxid zu weiteren Versuchen aufbewahren. Der Luft ausgesetzt, verdampft diese Flüssigkeit äusserst rasch, und dabei wird so viel Wärme gebunden, dass man leicht Quecksilber zum Erstarren bringen kann, wenn man es in ein dünnes Probirröhrchen bringt, dasselbe mit Baumwolle umwickelt, auf die man die flüssige Verbindung giesst, deren Verdampfung man durch Daraufblasen beschleunigt. Wenn Schwefel in Ueberschuss von Sauerstoff zu Dioxid verbrannt wird, so verändert sich das Volumen des Gases nicht; da aber sein Moleculargewicht 63,90 ist, so folgt daraus, dass es auf 2 Atome oder 31,92 Gewthle. Sauerstoff 31,98 Gewthle. oder 1 Atom Schwefel enthält.

Schwefeldioxid bleicht mehrere organische Farbstoffe, wie die der Blumen; man benutzt es im Grossen zum Bleichen der Wolle und Seide, welche durch Chlor zerstört werden; das Bleichen beruht darauf, dass Schwefeldioxid in Gegenwart von Wasser durch Suerstoffaufnahme in Schwefelsäure übergeht und der freiwerdende Wasserstoff mit dem Farbstoff eine farblose Verbindung eingeht. Hält man die durch gefärbte Früchte,

wie Heidelbeeren, auf Leinenzeug verursachten Flecke angefeuchtet über die Dämpfe von brennendem Schwefel, so ver-

Fig. 37.



schwinden dieselben, kommen aber der Luft ausgesetzt nach einiger Zeit wieder zum Vorschein, wenn man den gebleichten Farbstoff nicht durch Auswaschen entfernt, da der Sauerstoff der Luft den mit dem Farbstoffe verbundenen Wasserstoff wieder zu Wasser oxydirt. Die bleichende Wirkung dieser Verbindung ist reducirend, während die des Chlors oxydirend ist; man benutzt daher Schwefeldioxid, um in durch Chlor gebleichten Papierstoffen einen Ueberschuss desselben, der aufs Zeug zerstörend wirken würde, zu entfernen:

$$SO_2 + H_2O + Cl_2 = H_2SO_4 + 2HCl.$$

Die wässerige Lösung des Schwefeldioxids schmeckt sauer und röthet blaues Lackmus; dieselbe muss als eine Lösung von schwefliger Säure, H_2SO_3, betrachtet werden, obgleich diese Verbindung nicht isolirt werden kann, indem die wässerige Lösung beim Verdunsten in Wasser und

Schwefeldioxid zerfällt; kühlt man dieselbe aber bis zu -5^0 ab, so scheiden sich Krystalle aus, welche die Formel $H_2SO_3 + 14H_2O$ haben.

Ersetzt man den Wasserstoff der schwefligen Säure durch Metalle, so erhält man eine Reihe von Salzen, welche Sulfite genannt werden; dieselben werden durch starke Säuren ähnlich den Carbonaten zersetzt unter Freiwerden von Schwefeldioxid:

$$Na_2SO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + SO_2.$$

Schwefeltrioxid oder Schwefelsäureanhydrid, SO_3.

Moleculargewicht 79,86. — Volumgewicht 39,93.

Diese Verbindung wird im Grossen gewonnen, indem man den Dampf von Schwefelsäure über glühende Ziegel leitet, wodurch sie in Wasser, Schwefeldioxid und Sauerstoff zerfällt; das Gasgemisch wird durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet und über erhitzten platinirten Asbest geleitet, welcher die Vereinigung des Dioxids mit Sauerstoff veranlasst.

Schwefeltrioxid krystallisirt in langen farblosen Prismen, welche bei 15^0 schmelzen, bei 46^0 kochen und, wenn keine Feuchtigkeit vorhanden ist, blaues Lackmuspapier nicht röthen. Leitet man seinen Dampf durch eine rothglühende Röhre, so zerfällt er in 2 Raumtheile Schwefeldioxid und 1 Raumtheil Sauerstoff. Schwefeltrioxid hat eine ausserordentlich grosse Verwandtschaft zu Wasser, weshalb es nur schwierig rein darzustellen ist. Wenn es Spuren von Feuchtigkeit enthält, so verwandelt es sich beim Aufbewahren in eine aus seidenglänzenden Nadeln bestehende, asbestähnliche Masse, welche erst gegen 50^0 schmilzt und dabei in die wasserfreie Verbindung und ein Hydrat zerfällt, welches sich in weissen Flocken ausscheidet. Mit mehr Wasser verbindet es sich zu Schwefelsäure, $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$, unter bedeutender Wärmeentwickelung und zischendem Geräusch, als ob ein glühender Körper abgelöscht würde.

Reine Schwefelblumen lösen sich im flüssigen Schwefeltrioxid auf, und bilden Schwefelsesquioxid, S_2O_3, welches im festen Zustand bläulich grüne, krystallinische Krusten bil- In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit blauer

Farbe; erhitzt man die trockne Verbindung, so zerfällt sie in Schwefel und Schwefeldioxid; dieselbe Zersetzung findet auch allmälig bei der gewöhnlichen Temperatur statt.

Schwefeltrioxid und Schwefeldioxid verbinden sich mit Sauerstoff unter Einwirkung des elektrischen Stroms von starker Spannung zu Schwefelperoxid, S_2O_7, welches in breiten, biegsamen Nadeln krystallisirt und ein höchst unbeständiger Körper ist, indem er bei niedriger Temperatur langsam, beim Erwärmen rasch in Sauerstoff und Schwefeltrioxid zerfällt.

Schwefelsäure, H_2SO_4.

Moleculargewicht 97,82.

Die Schwefelsäure ist die wichtigste aller Säuren; sie findet eine ausgebreitete Anwendung in Künsten und Gewerben und dient dem Chemiker als Mittel, fast alle anderen Säuren darzustellen, wie wir bei der Darstellung von Salpetersäure, Salzsäure u. s. w. gesehen haben. Die Verwendung derselben für diese Zwecke und besonders aber für die Sodafabrikation ist so massenhaft, dass ihre Darstellung einer der wichtigsten Industriezweige ist.

Die Schwefelsäure ist schon lange bekannt und wurde früher in Deutschland, besonders in Nordhausen am Harze durch Erhitzen von entwässertem Eisenvitriol (Eisensulfat) dargestellt, wobei ein Gemisch von Schwefelsäure und Schwefeltrioxid destillirt, welches den Namen rauchende Schwefelsäure führt.

Eisenvitriol ist $FeSO_4 + 7H_2O$; beim Erhitzen verliert derselbe 6 Molecüle Wasser; das siebente entweicht erst bei höherer Temperatur und bei Gegenwart von Sauerstoff entsteht das basische Sulfat $Fe_2S_2O_9$, das beim stärkeren Erhitzen in Eisenoxid und Schwefeltrioxid zerfällt:

$$Fe_2S_2O_9 = Fe_2O_3 + 2SO_3.$$

Das Schwefeltrioxid verbindet sich dann zum Theil mit stets noch vorhandenem Wasser zu Schwefelsäure, in welcher sich das Trioxid auflöst.

Kühlt man rauchende Schwefelsäure ab, so scheiden sich Krystalle von Dischwefelsäure, $H_2S_2O_7 = SO_3 + H_2SO_4$, ab, die bei 35^0 schmelzen. Erhitzt man diese Verbindung oder

rauchende Schwefelsäure, so verflüchtigt sich Schwefeltrioxid, welches man früher auf diese Weise darstellte.

Rauchende Schwefelsäure wurde früher hauptsächlich zum Auflösen von Indigo in der Färberei benutzt; jetzt verwendet man sie in grosser Menge zur Darstellung der künstlichen Krappfarbstoffe und stellt sie zu diesem Zweck häufig durch Auflösen des Trioxid in gewöhnlicher Schwefelsäure dar.

Die Methode, welche jetzt im Grossen zur Fabrikation der letzteren benutzt wird, gründet sich darauf, dass eine wässerige Lösung von Schwefeldioxid sich unter Sauerstoffaufnahme zu Schwefelsäure oxydirt; dies geschieht langsam, wenn diese Lösung der Luft ausgesetzt wird, schneller, wenn eine Verbindung gegenwärtig ist, welche leicht Sauerstoff abgiebt. Solche Verbindungen sind Salpetersäure, Stickstofftetroxid und Stickstofftrioxid, welche dabei zu Stickoxid reducirt werden:

$$3\,SO_2 + 2\,H_2O + 2\,HNO_3 = 3\,H_2SO_4 + 2\,NO.$$

Stickoxid verbindet sich aber wieder mit Sauerstoff zu Sticktetroxid, welches wiederum mit Wasser und Schwefeldioxid unter Bildung von Schwefelsäure Stickoxid giebt:

$$SO_2 + H_2O + NO_2 = H_2SO_4 + NO.$$

Die Oxide des Stickstoffs spielen so die Rolle eines Sauerstoffträgers, und die Oxydation, welche unter dem Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffs nur langsam stattfindet, geht in Gegenwart dieser Verbindungen rasch vor sich, und theoretisch sollte eine unendlich kleine Menge derselben eine unbeschränkte Menge von Schwefeldioxid, Wasser und Sauerstoff in Schwefelsäure zu verwandeln im Stande sein. Um vermittelst dieser eigenthümlichen Reaction Schwefelsäure im Grossen zu gewinnen, wird entweder Schwefel in einem Luftstrome verbrannt, oder Eisenkies oder Kupferkies werden in einem Röstofen (Fig. 38 *aa*) erhitzt, wobei sich die Metalle oxydiren und Schwefeldioxid entweicht, das mit Luft gemengt in grosse, aus Bleiplatten aufgebaute Kammern tritt, welche oben durch einen weiten Canal verbunden sind, so dass die Gase, indem sie aus der einen in die andere Kammer treten, sich recht vollständig mischen. Ueber dem Röstofen befindet sich eine Art Herd *b*, auf den man Salpeter bringt; das Schwefeldioxid wirkt zersetzend ein und es entweichen Oxide des Stickstoffs, während Kaliumsulfat zurückbleibt. *c* stellt den Dampfkessel dar, aus dem man Dampf in die Kammern an verschiedenen Stellen

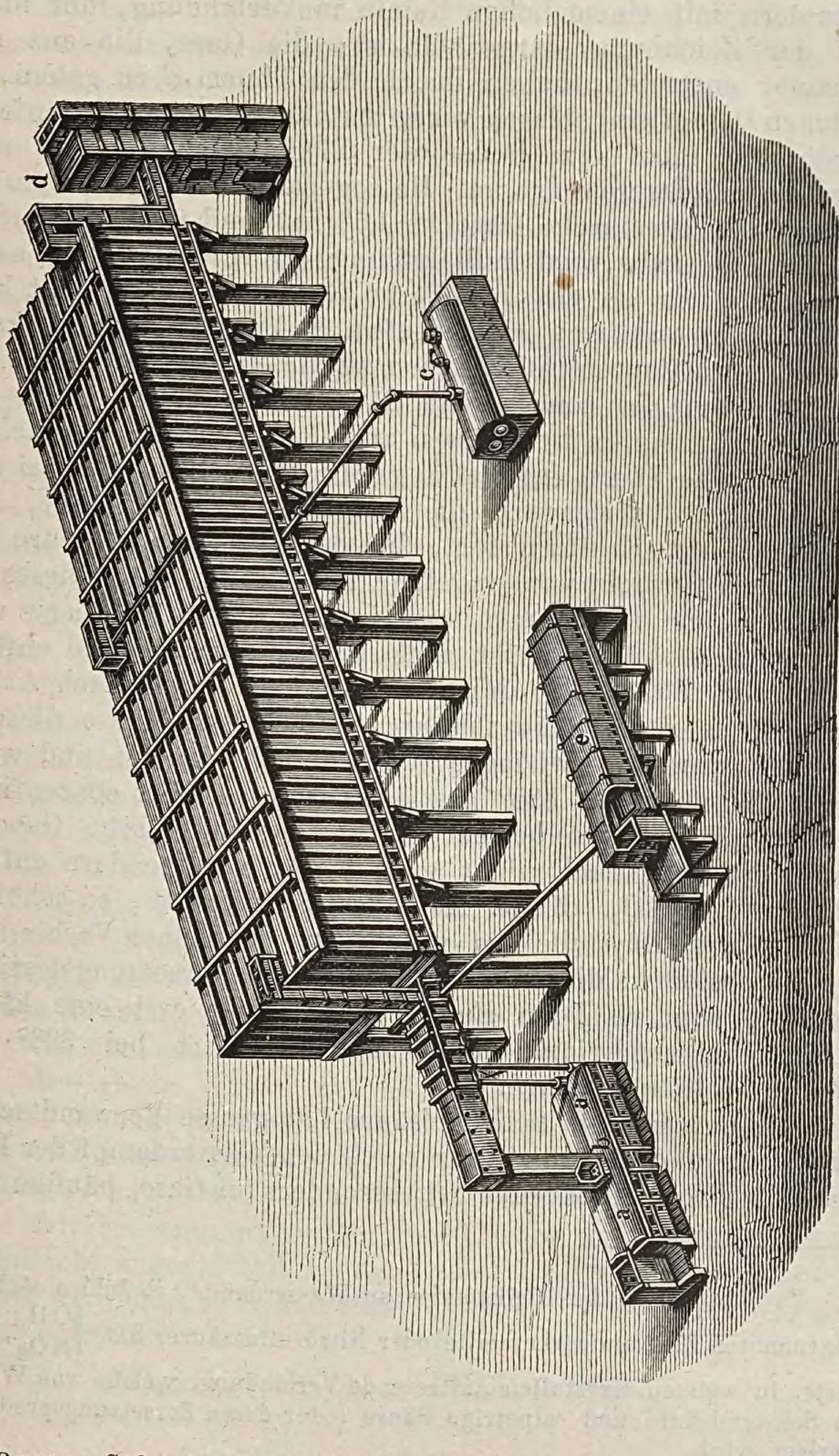


Fig. 38.

einbläst*). Um den nothwendigen Zug zu erzeugen, stehen die Kammern mit einem hohen Kamin in Verbindung, der nicht auf der Zeichnung dargestellt ist; die Gase, die aus der Kammer austreten, haben durch den Thurm *d* zu gehen, in welchen Dampf eingeblasen wird, um die salpetrigen Dämpfe zu verdichten. Auf dem Boden der Bleikammer sammelt sich verdünnte Schwefelsäure an, die sogenannte Kammersäure, welche das specifische Gewicht 1,55 hat und 64 Proc. H_2SO_4 enthält. Dieselbe wird in Bleipfannen (*e*) erhitzt, wobei Wasser entweicht, bis sie das specifische Gewicht 1,75 erreicht hat; diese Pfannensäure, welche etwa 80 Procent enthält, kann ohne weitere Concentration schon zu vielen Zwecken verwendet werden; um die concentrirte Säure darzustellen, muss das weitere Eindampfen in Gefässen aus Glas oder Platin geschehen, da die starke Säure das Blei angreift; es destillirt hierbei verdünnte Säure, die man in die Bleipfannen zurückbringt, und man setzt das Erhitzen fort, bis die rückständige Säure das specifische Gewicht von ungefähr 1,84 erlangt hat. Dieses im Handel unter dem Namen englische Schwefelsäure vorkommende Rohproduct ist noch nicht wasserfrei und enthält gewöhnlich Blei, Oxide des Stickstoffs und häufig auch Arsen. Um daraus reine Schwefelsäure zu erhalten, muss dieselbe destillirt werden; verdünnte Säure destillirt zuerst, und wenn der Siedepunkt auf 338^0 gestiegen ist, destillirt concentrirte Schwefelsäure; dieselbe hat bei 0^0 das specifische Gewicht 1,854, ist aber noch nicht ganz wasserfrei, sondern enthält 98,5 Proc. H_2SO_4. Kühlt man dieselbe stark ab, so scheiden sich farblose Krystalle aus, welche aus der reinen Verbindung H_2SO_4 bestehen; dieselbe kann nicht ohne Zersetzung destillirt werden, sondern beim Erhitzen entweicht erst eine kleine Menge Schwefeltrioxid und dann destillirt bei 338^0 die 98,5 Proc. haltige Säure.

Die concentrirte Schwefelsäure hat grosse Verwandtschaft zu Wasser und absorbirt sehr rasch den Wasserdampf der Luft, weshalb sie als Trockenmittel, besonders für Gase, häufige Ver-

*) Fehlt es in der Bleikammer an Wasserdampf, so bilden sich die sogenannten Bleikammerkrystalle oder Nitrosulfonsäure, $SO_2\begin{cases}OH\\NO_2\end{cases}$, eine feste, in weissen Krystallen auftretende Verbindung, welche von Wasser in Schwefelsäure und salpetrige Säure (oder deren Zersetzungsproducte) zerlegt wird.

wendung findet. Mit Wasser mischt sich dieselbe unter starkem Erhitzen, und man darf beide Flüssigkeiten nur allmälig zusammenbringen, da sonst die Vereinigung mit explosionsähnlicher Heftigkeit vor sich gehen würde. Ein Molecül Schwefelsäure verbindet sich mit einem Molecül Wasser zu der Verbindung $H_2SO_4 + H_2O$, welche bei $+7^0$ zu rhombischen Krystallen erstarrt. Die grosse Verwandtschaft, welche die concentrirte Säure zu Wasser hat, bewirkt, dass dieselbe vielen organischen Stoffen Sauerstoff und Wasserstoff entzieht und damit Wasser bildet; hierauf beruht, wie schon früher erwähnt, die Darstellung von Kohlenoxid aus Oxalsäure und Ameisensäure und die von Aethylen aus Alkohol; aus demselben Grunde werden Holz und Zucker durch die concentrirte Säure verkohlt.

Leitet man den Dampf der Schwefelsäure über rothglühende Ziegelsteine, so zerfällt dieselbe in Schwefeldioxid, Sauerstoff und Wasser; man hat vorgeschlagen, diese Zersetzung zu benutzen, um Sauerstoff auf billige Weise im Grossen darzustellen; das Gasgemisch wird durch Wasser geleitet, welches das Schwefeldioxid auflöst, das man in den Bleikammern wieder in Schwefelsäure verwandeln kann, und reiner Sauerstoff entweicht.

Leitet man das obige Gasgemisch erst durch starke Schwefelsäure, um den Wasserdampf zu entfernen, und dann über erhitzten Platinschwamm, so bildet sich Schwefeltrioxid, welches man durch concentrirte Schwefelsäure absorbiren kann, um eine starke rauchende Schwefelsäure darzustellen, wie sie zur Gewinnung von künstlichem Alizarin gebraucht wird.

Die Schwefelsäure ist eine zweibasische Säure, d. h. sie enthält 2 Atome Wasserstoff, welche durch Metalle ersetzt werden können; unter den Salzen der Schwefelsäure oder den Sulfaten zeichnen sich Baryumsulfat und Bleisulfat dadurch aus, dass sie in Wasser und Säuren unlöslich sind, und man benutzt deshalb lösliche Baryum- oder Bleisalze, um die Gegenwart von Schwefelsäure oder von einem Sulfat in einer Flüssigkeit nachzuweisen; giesst man z. B. in höchst verdünnte Schwefelsäure einige Tropfen einer Lösung von Baryumchlorid, so entsteht augenblicklich eine weisse Trübung, indem durch doppelte Zersetzung Wasserstoffchlorid und unlösliches Baryumsulfat entstehen:

$$H_2SO_4 + BaCl_2 = 2\,HCl + BaSO_4.$$

Thioschwefelsäure, $H_2S_2O_3$.

Kocht man eine Lösung von Natriumsulfid mit Schwefelblumen oder leitet man Schwefeldioxid in eine Lösung von Natriumsulfid und Natriumhydroxid, so bildet sich Natriumthiosulfat:

$$2 Na_2S + 2 NaOH + 4 SO_2 = 3 Na_2S_2O_3 + H_2O.$$

Dieses unter dem Namen unterschwefligsaures Natron bekannte Salz wird in der Photographie zum Fixiren der Bilder benutzt, indem es die Eigenschaft hat, die unlöslichen Silberverbindungen, auf welche das Licht nicht gewirkt hat, aufzulösen. Bringt man eine stärkere Säure zu einer Lösung dieser Verbindung, so wird Thioschwefelsäure frei; dieselbe zersetzt sich nach wenigen Augenblicken in Schwefel, der sich als feines, weisses Pulver ausscheidet, und in schweflige Säure:

$$H_2S_2O_3 = S + H_2SO_3.$$

Unterschweflige Säure, H_2SO_2 *).

Diese Verbindung bildet sich, wenn man eine wässerige Lösung von schwefliger Säure mit Zink zusammenbringt:

$$2 SO_2 + H_2O + Zn = ZnSO_3 + H_2SO_2.$$

Man erhält so eine gelbe Flüssigkeit, welche noch stärker reducirend wirkt als Schwefeldioxid und Pflanzenfarbstoffe sofort entfärbt; die unterschweflige Säure ist eine sehr unbeständige Verbindung, welche sich rasch unter Abscheidung von Schwefel zersetzt. Ihre Salze sind in trocknem Zustande beständig; im Feuchten oxydiren sie sich in der Luft schnell zu Sulfiten und in wässeriger Lösung verwandeln sie sich bald unter Austritt von Wasser in Thiosulfate:

$$2 HNaSO_2 = Na_2S_2O_3 + H_2O.$$

Schwefeldioxid verbindet sich nicht nur direct mit Sauerstoff zu Schwefeltrioxid, sondern auch mit Chlor und bildet Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2. Ebenso wie sich Schwefeltrioxid mit einem Molecül Wasser zu Schwefelsäure vereinigt, verbindet es sich auch mit einem Molecül Chlorwasserstoff zu Sulfurylhydroxychlorid oder Chlorsulfonsäure,

*) Um Verwechslungen zu vermeiden, muss hier erwähnt werden, dass die Thioschwefelsäure, welche viel länger bekannt ist, gewöhnlich unterschweflige Säure genannt wird.

SO_3HCl. Die letztere Verbindung ist deshalb von Interesse, da sie auch aus der Schwefelsäure durch eine Reaction entsteht, welche für viele Körper gültig ist, die man, wie die Säuren, als Wasser betrachten kann, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch eine Atomgruppe, ein zusammengesetztes Radical, vertreten ist. Bringt man Wasser mit einer Verbindung von Chlor und Phosphor, dem Phosphorpentachlorid, PCl_5, zusammen, so entstehen Wasserstoffchlorid und Phosphoroxychlorid:

$$H_2O + PCl_5 = 2HCl + POCl_3.$$

Lässt man Phosphorpentachlorid auf concentrirte Schwefelsäure einwirken, so findet folgende Reaction statt:

$$H_2SO_4 + PCl_5 = HCl + POCl_3 + HClSO_3.$$

Der Vorgang ist also, dass der Schwefelsäure 1 Atom Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff entzogen wird und dafür Chlor eintritt; die Atomgruppe OH wird demnach durch Chlor ersetzt. Wir können aber die Schwefelsäure auffassen als 2 Molecüle Wasser, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch das zweiwerthige Radical Sulfuryl, SO_2, ersetzt sind:

$$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \text{ oder } \begin{matrix}HOH\\HOH\end{matrix} \qquad SO_2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right..$$

Nach der letzteren Schreibweise, die für Darstellung vieler Reactionen grosse Vorzüge bietet, lassen sich die von dem Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid abgeleiteten Verbindungen leicht übersichtlich zusammenstellen:

SO_2	$SO_2\{O$	$SO_2\left\{\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}\right.$	$SO_2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$
Schwefeldioxid	Schwefeltrioxid	Schweflige Säure	Schwefelsäure
$SO_2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$	$SO_2\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right.$	$SO_2\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$	$SO_2\left\{\begin{matrix}OH\\NO_2\end{matrix}\right.$
Thioschwefelsäure	Sulfurylhydroxychlorid	Sulfurylchlorid	Bleikammerkrystalle.

Verbindungen von Schwefel und Wasserstoff.

1. Schwefelwasserstoff oder Wasserstoffsulfid, H_2S.

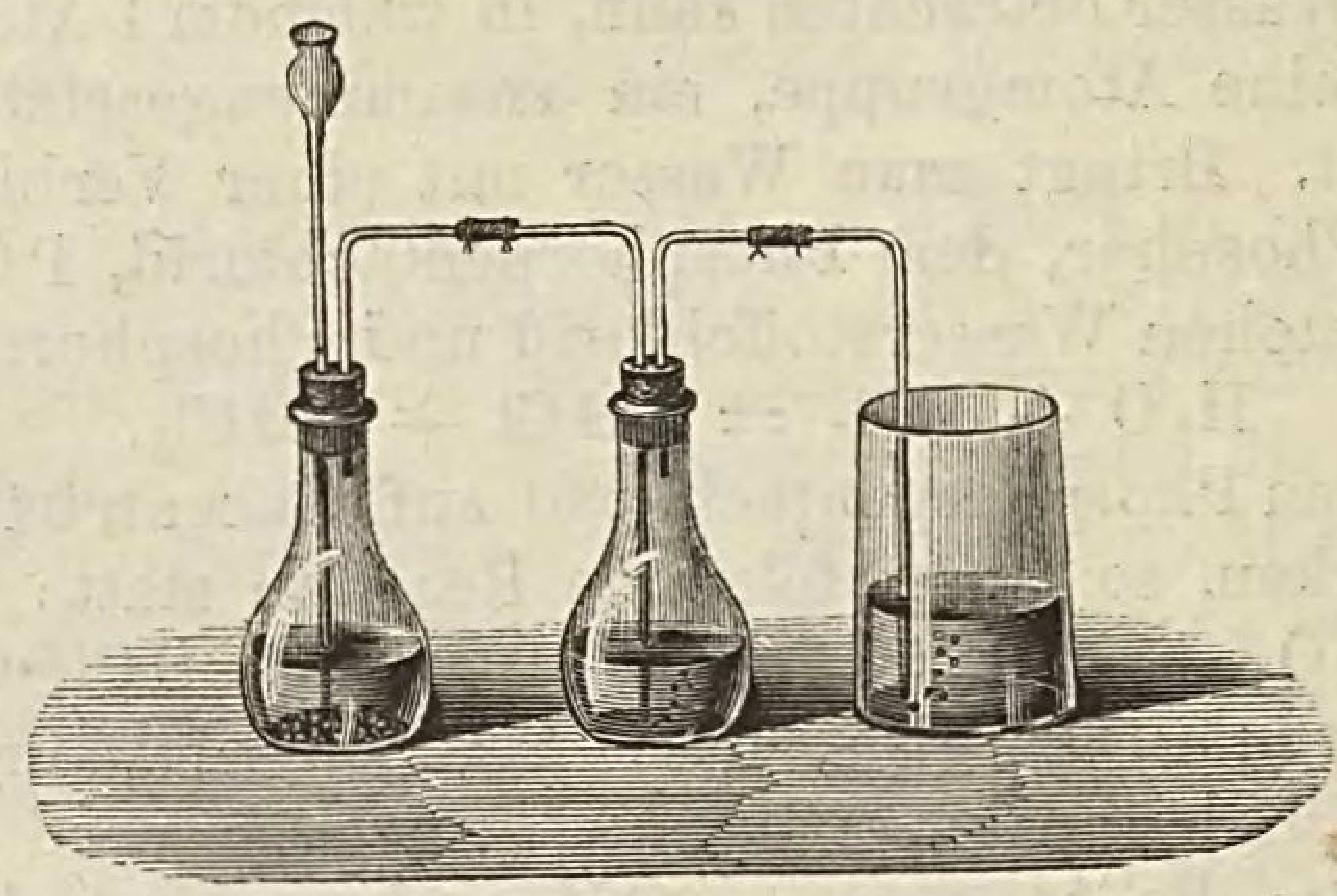
Moleculargewicht 33,98. — Volumgewicht 16,99.

Diese Verbindung bildet sich, wenn man Wasserstoff durch kochenden Schwefel leitet; leichter aber erhält man sie, indem man in gewissen Schwefelmetallen das Metall durch Wasserstoff ersetzt; bringt man zu Eisensulfid verdünnte Schwefelsäure, so erhält man Eisensulfat und Schwefelwasserstoff:

$$FeS + H_2SO_4 = H_2S + FeSO_4.$$

Zur Darstellung dieses Gases benutzt man einen Apparat, wie ihn Fig. 39 darstellt. Schwefelwasserstoff ist ein farbloses

Fig. 39.



Gas, welches stark und unangenehm nach faulen Eiern riecht (es ist in denselben enthalten). Angezündet verbrennt es mit blauer Flamme zu Schwefeldioxid und Wasser; es ist giftig und wirkt schon in kleiner Menge und mit viel Luft verdünnt schädlich auf die Gesundheit. In Wasser ist es ziemlich löslich; 1 Raumtheil Wasser löst bei 0^0 4,37 Raumtheile und bei 15^0 3,23 Raumtheile des Gases; die Lösung röthet Lackmuspapier und besitzt den eigenthümlichen Geruch und Geschmack der Verbindung. Unter einem Drucke von 17 Atmosphären verdichtet es sich zu einer farblosen, beweglichen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit, welche bei -62^0 siedet und bei -85^0 zu einer festen, eisähnlichen Masse erstarrt. Schwefelwasserstoff findet sich in der Natur in vulcanischen Gasen und in Wasser gelöst in den sogenannten Schwefelquellen; es bildet sich bei der Fäulniss schwefelhaltiger organischer Stoffe, wie Eiweiss, und durch Desoxydation von Sulfaten in Gegenwart von faulender organischer Materie. Die Zusammensetzung des Gases lässt sich dadurch ermitteln, dass man dünnes Zinnblech (Stanniol) in einem gemessenen Volum erhitzt, wobei sich Zinnsulfid bildet und der Wasserstoff frei wird, welcher denselben Raum einnimmt wie das ursprüngliche Gas; 2 Raumtheile Schwefelwasserstoff oder 33,98 Gewichtstheile bestehen demnach aus 2 Raumtheilen oder 2 Gewichtstheilen Wasserstoff und 1 Raumtheil Schwefeldampf, dessen Gewicht 31,98 ist. Bringt man in das Gas einen Platindraht, welcher durch den elektrischen Strom zum Glühen erhitzt ist, so wird es ebenfalls in Schwefel, welcher sich niederschlägt, und in Wasser-

stoff zerlegt, und es lässt sich die Zusammensetzung auch auf diese Weise feststellen.

Schwefelwasserstoff ist ein wichtiges Reagens und Scheidungsmittel für Metalle, welche man damit in verschiedene Gruppen trennen kann. Leitet man das Gas in die Lösung eines Kupfersalzes, zu der man einige Tropfen Salzsäure gesetzt hat, so bildet sich ein schwarzer Niederschlag von Kupfersulfid, und das Kupfer wird, wenn man hinlänglich Gas einleitet, vollständig aus der Lösung entfernt:

$$CuSO_4 + H_2S = CuS + H_2SO_4.$$

Thut man dasselbe mit einer Lösung eines Eisensalzes, so tritt keine Veränderung ein; Eisensulfid kann nicht in Gegenwart einer Säure bestehen, wie wir bei der Darstellung des Schwefelwasserstoffes gesehen haben; setzt man aber Alkali hinzu, so scheidet sich Eisensulfid aus, indem die freie Säure neutralisirt wird:

$$FeSO_4 + 2KOH + H_2S = FeS + K_2SO_4 + 2H_2O.$$

Wie das Kupfer verhalten sich einige andere Metalle, deren Sulfide von Säuren nicht angegriffen werden; eine zweite Gruppe giebt, wie das Eisen, Sulfide, welche in Wasser unlöslich sind, aber von Säuren zersetzt werden, und eine dritte Gruppe von Metallen bildet Sulfide, welche in Wasser löslich sind, und in deren Salzlösungen Schwefelwasserstoff demnach keinen Niederschlag erzeugt. Viele der unlöslichen Sulfide zeichnen sich durch charakteristische Färbungen aus, und Schwefelwasserstoff wird nicht bloss als Scheidungsmittel für diese drei Gruppen, sondern auch als Erkennungsmittel für einzelne Metalle benutzt.

Wasserstoffpersulfid.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist noch nicht sicher festgestellt; man erhält sie, indem man einen Theil Kalk mit zwei Theilen Schwefel und sechszehn Theilen Wasser kocht und die klare Flüssigkeit in verdünnte Salzsäure giesst. Das sich ausscheidende Oel besitzt einen eigenthümlichen reizenden Geruch; bleicht organische Farbstoffe und zersetzt sich leicht, besonders beim Erwärmen in Schwefelwasserstoff und Schwefel, und schliesst sich in diesen Eigenschaften dem Wasserstoffdioxid an, weshalb man gewöhnlich annimmt, es habe die analoge Formel S_2H_2.

Schwefelkohlenstoff oder Kohlendisulfid, CS_2.

Moleculargewicht 75,92. — Volumgewicht 37,96.

Diese Verbindung entsteht, wenn man Schwefeldampf über glühende Kohlen leitet; man erhält so eine farblose, schwere Flüssigkeit, welche sehr unangenehm riecht. Dieser Geruch rührt von einer Beimischung her und verschwindet, wenn man die rohe Verbindung mit Wasser in einem verschlossenen Gefässe auf 100^0 erhitzt. Der reine Schwefelkohlenstoff riecht eigenthümlich ätherisch und kocht bei 46^0; treibt man einen kräftigen Luftstrom über die abgekühlte Flüssigkeit, so wird durch das rasche Verdunsten so viel Wärme gebunden, dass ein Theil zu einer festen, weissen, blumenkohlähnlichen Masse erstarrt, welche bei — 12^0 schmilzt.

Schwefelkohlenstoff ist in Wasser unlöslich und hat bei 0^0 das specifische Gewicht 1,292; er ist ausserordentlich leicht entzündlich; sein mit Luft gemengter Dampf entzündet sich schon bei 149^0. Lässt man einige Tropfen in einem mit Stickoxid gefüllten Gefässe verdunsten und entzündet dieses Gasgemenge, so verbrennt es unter schwacher Explosion mit einem glänzend blauen Lichte.

Man gewinnt diesen Körper fabrikmässig, und benutzt ihn als vortreffliches Lösungsmittel für Harze, fette Oele, Kautschuk, Schwefel, Phosphor u. s. w. Sein Dampf, eingeathmet, erzeugt Schwindel, Congestionen und heftiges Erbrechen; wegen dieser giftigen Eigenschaften, als auch seiner leichten Entzündlichkeit halber, ist beim Gebrauch grösserer Menge die höchste Vorsicht zu beobachten.

Chloride des Schwefels.

Leitet man reines Chlor über trockne erhitzte Schwefelblumen, so erhält man Schwefelmonochlorid, S_2Cl_2, als gelbe Flüssigkeit, die bei 138^0 siedet. Wenn man dieselbe mit Chlor in der Kälte behandelt, so entsteht das braunrothe, flüssige Schwefeldichlorid, SCl_2, das beim Erhitzen in Chlor und die vorhergehende Verbindung zerfällt. Sättigt man diese Chloride mit Chlor bei — 22^0, so wird soviel aufgenommen, dass das hellbraune, flüssige Schwefeltetrachlorid, SCl_4, entsteht, das schon unter 0^0 anfängt sich zu zersetzen.

Selen*).

Atomgewicht 79 = Se. — Volumgewicht des Dampfes = 79.

Dieses seltene Element wurde 1817 von Berzelius entdeckt; es kommt in kleinen Mengen als Selenschwefel vor, häufiger mit Metallen verbunden, wie Bleiselenid, Pb Se, u. s. w. Es existirt wie Schwefel in verschiedenen allotropischen Formen. Aus seinen Verbindungen, wie Selendioxid, wird es durch reducirende Körper, als rothes Pulver gefällt, das aus Schwefelkohlenstoff in durchscheinenden, monoklinen, dunkelrothen Prismen krystallisirt, welche das specifische Gewicht 4,5 haben. Beim Erhitzen erweichen sie allmälig ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen und beim raschen Abkühlen erhält man es als amorphe Masse, die ebenfalls in Schwefelkohlenstoff löslich ist.

Erhitzt man das krystallisirte oder amorphe lösliche Selen längere Zeit auf 100°, so verwandelt es sich unter Erhitzung in eine bleigraue, krystallinische Masse, welche das specifische Gewicht 4,8 hat, in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist, bei 217° schmilzt und beim raschen Erkalten wieder zu löslichem amorphen Selen wird.

Es kocht bei etwa 700° und bildet einen hochgelben Dampf, welcher an der Luft mit hellblauer Flamme verbrennt und dabei einen Geruch verbreitet, welcher an faulen Rettig erinnert.

Selendioxid, SeO_2, entsteht, wenn Selen in Sauerstoff oder an der Luft verbrennt. Es bildet vierseitige, glänzend weisse Nadeln, welche bei hoher Temperatur sich, ohne zu schmelzen, verflüchtigen und einen grüngelben Dampf bilden.

Erhitzt man es mit Wasser oder löst Selen in Salpetersäure auf, so erhält man selenige Säure, H_2SO_3, welche in dem Salpeter ähnlichen Säulen krystallisirt, die sauer schmecken und beim Erhitzen in das Dioxid und Wasser zerfallen. Schwefelwasserstoff und andere reducirende Mittel scheiden aus seiner Lösung Selen als rothes Pulver ab. Die selenige Säure bildet den Sulfiten ähnliche Reihen von Salzen, welche Selenite genannt werden.

Selensäure, H_2SeO_4, bildet sich, wenn Chlor auf Selen oder selenige Säure in Gegenwart von Wasser einwirkt:

$$Se + 3\,Cl_2 + 4\,H_2O = H_2SeO_4 + 6\,HCl.$$

*) Von Σελήνη, der Mond.

In derselben Weise werden Selenite in Selenate verwandelt. Die freie Selensäure erhält man am besten, indem man ein lösliches Selenit mit Silbernitrat fällt und das ausgewaschene Silberselenit mit Brom zersetzt:

$$Ag_2SeO_3 + Br_2 + H_2O = H_2SeO_4 + 2\,AgBr.$$

Die wässerige Lösung wird durch vorsichtiges Eindampfen, zuletzt unter der Glocke der Luftpumpe concentrirt; man erhält so eine dicke, saure Flüssigkeit, die noch gegen 2,5 Wasser enthält und beim Erhitzen sich zersetzt unter Bildung von Selendioxid, Wasser und Sauerstoff. Die Salze der Selensäure sind den Sulfaten sehr ähnlich.

Selenwasserstoff, SeH_2, entsteht beim Erhitzen von Selen in Wasserstoff und wenn man gewisse Selenide mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Es ist ein farbloses Gas, das dem Schwefelwasserstoff ähnlich riecht, aber äusserst heftig auf die Augen, die Nase und die Luftröhre wirkt und beschwerliche Schnupfenerscheinungen hervorruft. Aus Lösungen vieler Metallsalze fällt es, ähnlich wie Schwefelwasserstoff, unlösliche Selenide.

Tellur*).

Atomgewicht 128 = Te. — Volumgewicht des Dampfes 128.

Dieses seltene Element findet sich sowohl im freien Zustande als mit Metallen, Gold, Silber, Blei u. s. w., verbunden, besonders in Siebenbürgen, den Vereinigten Staaten und anderen Orten. Es ist zinnweiss, metallglänzend, hat das specifische Gewicht 6,24, schmilzt gegen 500° und bildet bei sehr hoher Temperatur einen goldgelben Dampf. An der Luft erhitzt verbrennt es mit blaugrüner Flamme zu Tellurdioxid, TeO_2, ein weisser krystallinischer Körper, welcher sich in Wasser zu telluriger Säure löst, H_2TeO_3, der eine Reihe von Salzen, die Tellurite genannt werden, entsprechen. Schmilzt man Tellur oder ein Tellurit mit Salpeter, so entsteht Kaliumtellurat, K_2TeO_4. Die Tellursäure, welche man daraus darstellen kann, bildet sechsseitige Prismen, $H_2TeO_4 + 2\,H_2O$, die beim Erhitzen das Krystall-

*) Von *Tellus*, die Erde.

wasser verlieren und eine undurchsichtige Masse von wasserfreier Tellursäure zurücklassen, die bei stärkerem Erhitzen in Tellurtrioxid, TeO_3, und Wasser zerlegt wird. Tellurwasserstoff, TeH_2, ist ein farbloses Gas, welches durch Einwirkung von Säuren auf Eisentellurid entsteht, wie Schwefelwasserstoff riecht und ein demselben ganz analoges Verhalten gegen Metallsalze zeigt.

Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur bilden eine natürliche Gruppe von Elementen, welche dadurch charakterisirt ist, dass 1 Atom eines jeden der Glieder sich mit 2 Atomen Wasserstoff vereinigt, die Verbindungen H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te bildend.

Silicium (Kiesel).

Atomgewicht 28 = Si.

Das Silicium ist das nächst dem Sauerstoffe am häufigsten vorkommende Element und bildet einen Hauptbestandtheil der Erdkruste. Es findet sich nicht im freien Zustande, sondern immer mit Sauerstoff verbunden als Kieselerde, Siliciumdioxid, SiO_2, welches im reinen Zustande als Bergkrystall, Quarz, Feuerstein und als Gemengtheil vieler Felsarten auftritt, und mit Metalloxiden (dem Kohlendioxid ähnlich) eine Reihe von Salzen, Silicate genannt, bildet, welche den Hauptbestandtheil vieler Felsarten, besonders der krystallinischen Gesteine ausmachen.

Um reines Silicium darzustellen, erhitzt man Kieselfluorkalium, K_2SiFl_6, mit Natrium:

$$K_2SiF_6 + 4Na = 2KF + 4NaF + Si.$$

Es findet eine heftige Reaction statt; nach dem Erkalten bringt man die Masse in Wasser, welches das Kaliumfluorid auflöst und Silicium in Form eines amorphen braunen Pulvers zurücklässt, das an der Luft erhitzt zu Siliciumdioxid verbrennt. Erhitzt man es unter Luftabschluss zum starken Glühen, so wird es dichter und oxydirt sich beim Erhitzen weniger leicht. Setzt man bei Darstellung des Siliciums der Masse Zink zu, so löst sich das erstere in dem geschmolzenen

Metall und scheidet sich beim Erkalten in Krystallen aus, die man durch Behandeln mit verdünnten Säuren leicht vom Zink trennen kann. Krystallisirtes Silicium bildet glänzend stahlgraue Krystalle, welche Glas ritzen, das specifische Gewicht 2,49 haben, und welche bei einer Temperatur, die zwischen dem Schmelzpunkte von Gusseisen und dem von Stahl liegt, schmelzen.

Siliciumdioxid oder Kieselerde, SiO_2.

Die Kieselerde ist in der Natur sehr verbreitet und als Mineral unter dem Namen Quarz bekannt, welcher in hexagonalen Säulen auftritt und in reinem Zustande das specifische Gewicht 2,6 hat und sich in mehrfachen Abänderungen findet (Bergkrystall, Chalcedon, Achat, Feuerstein u. s. w.). Seltener findet sich die Kieselerde als Tridymit, der flache sechsseitige Tafeln bildet, die das specifische Gewicht 2,3 haben. Kieseldioxid ist unlöslich in Wasser und allen Säuren, mit Ausnahme von Fluorwasserstoff; es schmilzt nur im Knallgasgebläse und erstarrt zu einer durchsichtigen, glasartigen Masse. Mischt man feingepulverten Quarz oder weissen Sand mit dem vierfachen Gewichte von Natriumcarbonat und erhitzt das Gemisch zum heftigen Glühen, so schmilzt es unter Entweichen von Kohlendioxid zu einer glasartigen Masse von Natriumsilicat, welche im kochenden Wasser löslich ist (Wasserglas); setzt man Chlorwasserstoff zu dieser Lösung, so wird Kieselsäure, H_4SiO_4, frei, welche sich zum Theil als gallertartige Masse ausscheidet, zum Theil in Wasser gelöst bleibt. Bringt man diese Lösung in ein flaches Gefäss, dessen Boden aus Pergamentpapier besteht, und lässt dasselbe auf einer grossen Menge von Wasser schwimmen, so gehen Natriumchlorid und überschüssige Salzsäure in das äussere Wasser über, und eine klare Lösung von reiner Kieselsäure bleibt zurück, welche man durch Eindampfen concentriren kann, bis der Gehalt von Kieselsäure auf 14 Procent gestiegen ist. Diese Lösung gesteht nach einiger Zeit zu einer durchsichtigen Gallerte. Man bezeichnet diese Trennung mit dem Namen Dialyse; dieselbe beruht darauf, dass das Pergamentpapier alle in Lösung befindlichen krystallinischen Verbindungen (Krystalloïde) durchlässt, aber amorphen, gallertartigen Körpern (Colloïde), wie

Gummi, Leim u. s. w., den Durchgang nicht gestattet. Die gallertartige Kieselsäure hinterlässt beim Trocknen ein feines, weisses Pulver von amorphem Siliciumdioxid, welches in Wasser unlöslich ist und das specifische Gewicht 2,2 hat. Künstlich dargestellte Silicate finden eine ausgebreitete Anwendung; die wichtigsten derselben sind Wasserglas, Glas, Porcellan u. s. w.

Siliciumwasserstoff, SiH_4, bildet sich, wenn Siliciummagnesium mit Salzsäure behandelt wird; es ist ein farbloses Gas, das an der Luft sich schon bei ganz gelindem Erwärmen entzündet und mit weisser Flamme zu Wasser und Siliciumdioxid verbrennt, welches letztere sich in ringförmigen Nebeln abscheidet.

Siliciumchlorid, $SiCl_4$.

Moleculargewicht 169,48. — Volumgewicht 84,74.

Diese Verbindung entsteht, wenn Silicium in Chlorgas erhitzt wird; man stellt sie gewöhnlich dar, indem man trocknes Chlorgas über ein glühendes Gemisch von feinvertheiltem Siliciumdioxid und Holzkohle leitet; Chlor wirkt auf Siliciumdioxid allein nicht ein, aber in Gegenwart von Kohlenstoff bildet sich Siliciumchlorid und Kohlenoxid:

$$SiO_2 + Cl_4 + C_2 = SiCl_4 + 2CO.$$

Der Apparat Fig. 40 a. f. S. dient zur Darstellung dieser Verbindung; das Chlorgas wird durch Schwefelsäure geleitet, um es vollständig zu trocknen, und kommt dann in der Porcellanröhre, die in einem Ofen zur Rothgluth erhitzt ist, mit dem Gemenge von Siliciumdioxid und Kohle in Berührung; das gebildete Siliciumchlorid verflüchtigt sich und wird in der gekühlten U-förmigen Röhre condensirt. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 59° siedet, stechend riecht, und das specifische Gewicht 1,52 hat. Von Wasser wird es in Wasserstoffchlorid und Kieselsäure zersetzt:

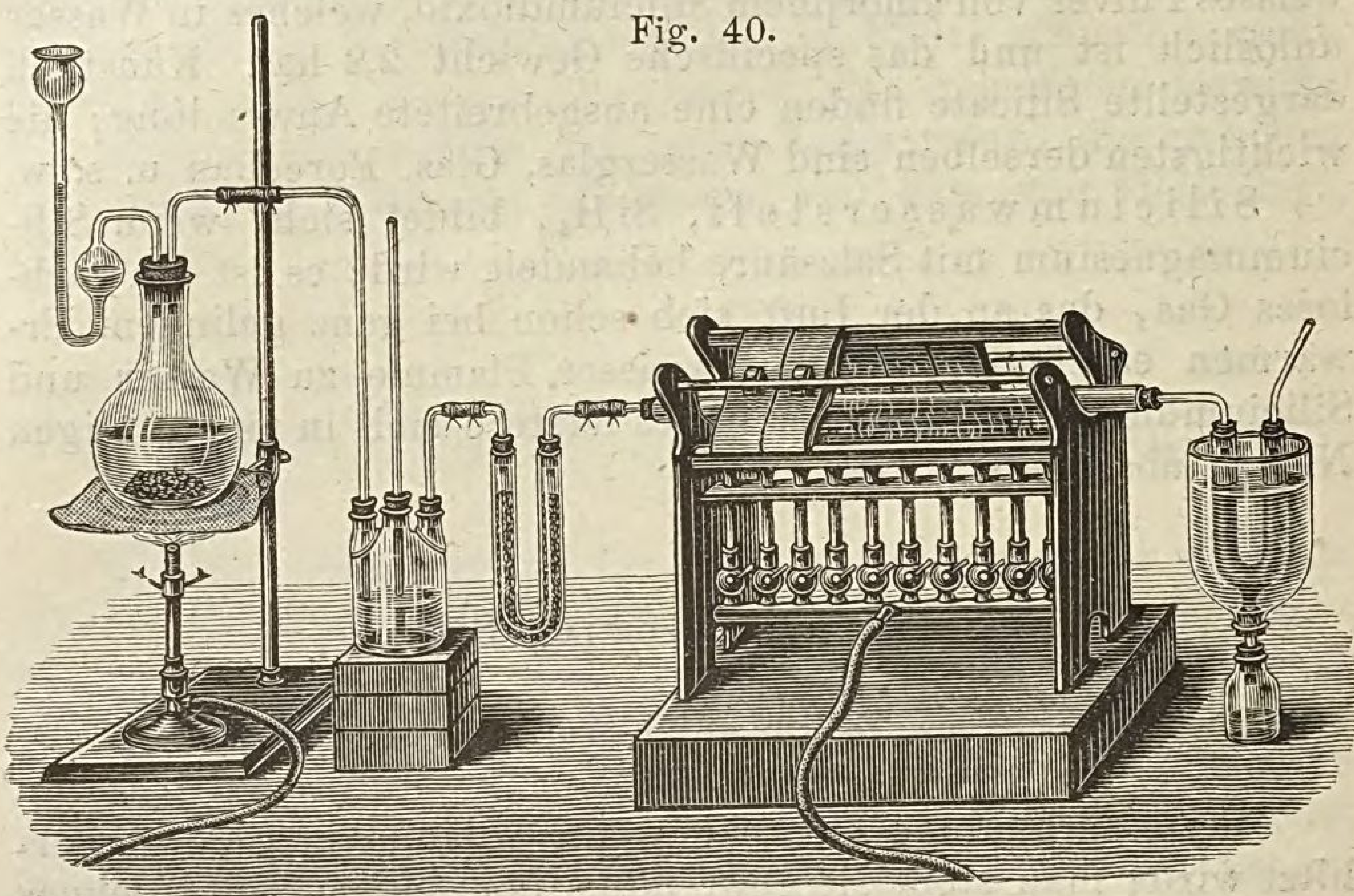
$$SiCl_4 + 4H_2O = H_4SiO_4 + 4HCl.$$

Wenn man seinen Dampf über geschmolzenes Silicium leitet, so entsteht das flüssige, bei 146° siedende Siliciumtrichlorid, Si_2Cl_6.

Leitet man trocknen Chlorwasserstoff über erwärmtes Silicium, so bildet sich neben Siliciumchlorid eine demselben ähn-

liche, aber schon bei 36° siedende Flüssigkeit, $SiHCl_3$, welche man Siliciumchloroform genannt hat, da ihre Consti-

Fig. 40.



tution ganz ähnlich der von Chloroform ist. Dieser Körper ist äusserst entzündlich und verbrennt mit schwach leuchtender, grüner Flamme unter Ausstossen von dichten Wolken von Siliciumdioxid. Von Wasser wird es leicht zersetzt; ist dasselbe durch Eis abgekühlt, so bildet sich ein weisses Pulver, das sogenannte Siliciumameisensäureanhydrid, $Si_2H_2O_3$:

$$2\,SiHCl_3 + 3\,H_2O = \left.\begin{matrix} SiHO \\ SiHO \end{matrix}\right\} O + 6\,HCl.$$

Dasselbe ist ein sehr unbeständiger Körper, der in Gegenwart von Wasser schon bei gelindem Erwärmen Zersetzung erleidet, wobei unter Entweichen von Wasserstoff Kieselsäure entsteht:

$$\left.\begin{matrix} SiHO \\ SiHO \end{matrix}\right\} O + 5\,H_2O = 2\,H_4SiO_4 + 2\,H_2.$$

Wird der Dampf von Siliciumchlorid durch eine mit Feldspathstücken gefüllte und bis nahe zum Schmelzpunkt des Feldspathes erhitzte Porcellanröhre geleitet, so entsteht Siliciumoxychlorid, $\left.\begin{matrix} SiCl_3 \\ SiCl_3 \end{matrix}\right\} O$, eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche bei 137° siedet und die sich mit Wasser zu Salzsäure und Kieselsäure umsetzt. Bei dieser Reaction giebt der Feldspath Sauerstoff ab und das austretende Chlor verbindet sich mit dem Kalium des Minerals zu Kaliumchlorid.

Siliciumfluorid, SiF_4.

Moleculargewicht 104,4. — Volumgewicht 52,2.

Dieses Gas bildet sich, wenn Fluorwasserstoff mit Siliciumdioxid oder einem Silicat in Berührung kommt, und auf dieser Reaction beruht es, dass die Flusssäure Glas ätzt. Zur Darstellung erhitzt man gleiche Gewichtstheile von feingepulvertem Flussspath und weissem Sand mit 8 Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure; es bildet sich erst Fluorwasserstoff, welcher dann auf die Kieselerde einwirkt:

1. $CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF$
2. $4HF + SiO_2 = 2H_2O + SiF_4$.

Das gebildete Wasser wird von der überschüssigen Schwefelsäure zurückgehalten, und das Siliciumfluorid entweicht als ein farbloses Gas, welches weder brennbar ist noch Verbrennung unterhält und durch starke Abkühlung oder unter Druck sich zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet; es muss über Quecksilber aufgefangen werden, da es sich mit Wasser augenblicklich zersetzt unter Abscheidung von gallertartiger Kieselsäure und einer eigenthümlichen Säure, welche Kieselfluorwasserstoffsäure, H_2SiF_6, genannt wird:

$$3SiF_4 + 4H_2O = 2H_2SiF_6 + H_4SiO_4.$$

Die wässerige Lösung reagirt stark sauer; beim Eindampfen tritt Zersetzung ein, wobei Fluorwasserstoff und Siliciumfluorid entweichen. Kieselfluorkalium und Kieselfluorbarium sind unlöslich in Wasser; hierauf beruht die Anwendung der Säure zur Darstellung von Chlorsäure und als Scheidungsmittel.

Bor.

Atomgewicht 11 = B.

Das Bor findet sich in der Natur als Borsäure, als Natriumcarbonat oder Borax und in verschiedenen anderen Mineralien. Erhitzt man Bortrioxid, B_2O_3, mit Natrium, so erhält man reines Bor als ein amorphes, grünbraunes Pulver; dasselbe löst sich in geschmolzenem Aluminium auf und scheidet sich daraus beim Erkalten in beinahe farblosen octoë-

drischen Krystallen aus, welche diamantglänzend und so hart sind, dass sie den Rubin ritzen; das specifische Gewicht derselben ist 2,68. In einigen dieser Krystalle hat man einen Gehalt an Kohlenstoff gefunden, welcher in der Form von Diamant darin enthalten zu sein scheint.

Bor verbrennt beim starken Erhitzen in Sauerstoff zu Bortrioxid und in Chlor zu Bortrichlorid; es ist eines der wenigen Elemente, die sich direct mit Stickstoff verbinden; bei Weissgluth absorbirt amorphes Bor dieses Gas und bildet das Nitrid, BN.

Borsäure, H_3BO_3.

Diese Verbindung kommt im freien Zustande in vulcanischen Kratern vor, auf der Insel Volcano in den Liparen, in Californien, besonders aber in den Maremmen von Toscana, wo aus alten vulcanischen Erdspalten fortwährend Ströme von Gasen und Wasserdampf ausströmen, welche *suffioni* genannt werden und in denen kleine Mengen von Borsäure enthalten sind, welche sich in den durch Condensation des Wasserdampfes gebildeten Lagunen verdichten. Diese Lösung wird concentrirt durch Eindampfen in flachen Gefässen, welche durch die heissen Dampfströme erwärmt werden, bis die Borsäure auskrystallisirt. Eine der Lagunen, die Lago zolforeo genannt wird, producirt allein täglich gegen 1500 kg Borsäure.

Natriumborat findet sich als Mineral in Tibet und in Californien unter dem Namen Tinkal oder Borax. Um daraus reine Borsäure darzustellen, zersetzt man seine heisse Lösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure, beim Erkalten scheidet sich Borsäure krystallisirt aus, in Form von farblosen Blättchen, welche sich fettig anfühlen und wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind; Borsäure löst sich in Weingeist, und diese Lösung brennt mit schön grüner Flamme; dieselbe Färbung ertheilt die Säure der Löthrohrflamme. Beim Erhitzen verliert die Borsäure Wasser und schmilzt bei Rothgluth zu einer glasigen Masse von Bortrioxid oder Borsäureanhydrid, B_2O_3. Die Borsäure kann durch die grüne Flammenfärbung erkannt werden und daran, dass ihre Lösung gelbes Curcumapapier bräunt und Lackmuspapier schwach röthet. Die Alkalien haben ebenfalls die Eigenschaft, Curcumapapier zu bräunen; Säuren stellen die gelbe Farbe des von

Alkalien veränderten wieder her, während das von Borsäure gefärbte durch Salzsäure tiefer braun und nach dem Trocknen, mit Alkalien befeuchtet, blau wird.

Die Borsäure ist eine sehr schwache Säure, es ist schwierig, allen Wasserstoff durch Metalle zu ersetzen, und die meisten Salze müssen als Verbindungen von Borsäure oder Bortrioxid mit Boraten betrachtet werden.

Erhitzt man Bortrioxid mit fein vertheiltem Magnesium, so bildet sich Magnesiumborid, welches durch Salzsäure unter Entwicklung von Borwasserstoff, BH_3, zersetzt wird. Dieses Gas ist bis jetzt noch nicht rein erhalten worden; es riecht äusserst widerlich, erzeugt Uebelkeit und Kopfweh und verbrennt mit schön grüner Flamme.

Bor verbindet sich mit Chlor zu Bortrichlorid, BCl_3, und mit Fluor zu Bortrifluorid, BF_3; man stellt diese Verbindungen auf dieselbe Weise dar, wie die entsprechenden Siliciumverbindungen, mit welchen sie grosse Aehnlichkeit zeigen, trotz der etwas verschiedenen chemischen Constitution. Das Bortrifluorid ist ein Gas, welches sich mit Wasser in Borsäure und Borfluorwasserstoff, HBF_4, umsetzt.

Phosphor.

Atomgewicht 30,96 = P. — Volumgewicht des Dampfes 61,92.

Der Phosphor kommt in der Natur nicht im freien Zustande, sondern hauptsächlich als Calciumphosphat (phosphorsaurer Kalk) vor, im Mineralreich als Apatit und Phosphorit und in den Pflanzen vorzugsweise in den Samen; im Thierreiche bildet diese Verbindung den Hauptbestandtheil des Knochengerüstes. Kleine Mengen von Calciumphosphat finden sich in den ältesten krystallinischen Gesteinen, durch deren Verwitterung fruchtbarer Boden gebildet wird, aus welchem die Pflanzen es aufnehmen, und von den Pflanzen gelangt es in das Thierreich, wo es sich in den Knochen anhäuft, aber auch einen nothwendigen Bestandtheil des Gehirns und Rückenmarks bildet. Der Phosphor wurde 1669 zufällig von Brand in Hamburg entdeckt, der ihn aus Urin darstellte, welcher immer Phosphate enthält; aber erst 1769 fand Gahn, dass er in den Knochen enthalten ist und 1775 zeigte Scheele, wie man ihn daraus gewinnen kann.

Zur Darstellung des Phosphors werden 3 Thle. Knochenasche mit 2 Thln. Schwefelsäure und 15 bis 20 Thln. Wasser gemischt; es bildet sich unlösliches Calciumsulfat (Gyps) und eine Lösung von saurem Calciumphosphat, welche klar abgegossen wird. Man verdampft dieselbe zur Syrupsdicke, mengt sie innig mit Holzkohlenpulver, trocknet und erhitzt die Masse in Thonretorten, deren Hals in Wasser taucht; der freiwerdende Phosphor verflüchtigt sich und sammelt sich unter dem Wasser an; dabei entweicht Kohlenoxid und in der Retorte bleibt Calciumphosphat zurück:

$$3\,Ca(PO_3)_2 + 10\,C = P_4 + Ca_3(PO_4)_2 + 10\,CO.$$

Der so erhaltene rohe Phosphor wird gereinigt, indem man ihn unter Wasser schmilzt, die geschmolzene Masse durch Leder presst, um Kohletheilchen u. s. w. zurückzuhalten, und in Stangen gegossen in den Handel gebracht. Seine Hauptverwendung findet derselbe in der Anfertigung der Zündhölzer.

Phosphor ist ein schwachgelblicher, halbdurchsichtiger, fester Körper, bei gewöhnlicher Temperatur weich wie Wachs, in der Kälte spröde. Das specifische Gewicht ist 1,83; er schmilzt bei 44^0 zu einer farblosen Flüssigkeit, kocht bei 290^0 und bildet einen farblosen Dampf. An der Luft giebt er weisse Dämpfe aus, die einen eigenen knoblauchartigen Geruch haben und im Dunkeln leuchten (φῶς, Licht, φέρω, ich trage). Er oxydirt sich dabei und, wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, entzündet er sich und verbrennt mit glänzend weisser Flamme zu Phosphorpentoxid, P_2O_5; diese Entzündung wird durch gelinde Reibung und selbst durch die Wärme der Hand herbeigeführt, weshalb man sehr vorsichtig damit umgehen muss und ihn am besten immer unter Wasser in Stücke schneidet. Wegen seiner leichten Oxydirbarkeit muss er unter Wasser aufbewahrt werden, in welchem er unlöslich ist; in Oelen löst er sich, besonders reichlich aber in Schwefelkohlenstoff, und krystallisirt beim Verdampfen dieser Lösung in diamantglänzenden Krystallen des regelmässigen Systems.

Erhitzt man den gelben Phosphor mehrere Stunden auf 240^0 in einer Atmosphäre, welche nicht chemisch darauf einwirkt (wie Kohlendioxid oder Wasserstoff), so erleidet er eine merkwürdige Veränderung; er verwandelt sich in eine dunkelrothe, undurchsichtige Masse, welche genau so viel wiegt, als der angewandte gelbe Phosphor. Man nennt diese allotropische Modification rothen oder amorphen Phosphor. Der rothe

Phosphor ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, oxydirt sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft und entzündet sich erst bei 240°, bei welcher Temperatur er sich in gewöhnlichen Phosphor verwandelt. Das specifische Gewicht der amorphen Form ist 2,10.

Erhitzt man ein Stückchen gewöhnlichen Phosphor in einer trocknen Glasröhre mit einer Spur Jod, so verbinden sich dieselben, das Phosphorjodid verflüchtigt sich und der überschüssige Phosphor wird dabei in die rothe Modification übergeführt.

Schmilzt man den amorphen Phosphor mit Blei in eine Glasröhre ein und erhitzt dieselbe stark, so löst sich der Phosphor im geschmolzenen Blei auf und scheidet sich beim Erkalten, als metallischer Phosphor, in dunkel metallglänzenden Krystallen aus, die das specifische Gewicht 2,34 haben.

Phosphor bildet zwei Oxide, das Phosphortrioxid, P_2O_3, und das Phosphorpentoxid, P_2O_5.

Phosphortrioxid, P_2O_3, und Phosphorige Säure, $P(OH)_3$.

Wenn Phosphor bei beschränktem Luftzutritt erhitzt wird, so verbrennt er mit fahler Flamme zu Phosphortrioxid, einem weissen amorphen Pulver, welches leicht entzündlich ist und sich mit Wasser zu phosphoriger Säure umsetzt. Diese Säure bildet sich auch, wenn Phosphortrichlorid mit Wasser zusammengebracht wird:

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl.$$

Wird diese Lösung verdampft, so entweicht Salzsäure und beim Erkalten scheidet sich die phosphorige Säure in Krystallen aus, welche knoblauchartig riechen, sehr zerfliesslich sind und beim Erhitzen in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure zerfallen.

Phosphorpentoxid oder Phosphorsäureanhydrid, P_2O_5.

Dieses Oxid, welches immer entsteht, wenn Phosphor in überschüssigem Sauerstoff verbrennt, ist ein weisses, leichtes Pulver, welches beim Erhitzen sich, ohne zu schmelzen, ver-

flüchtigt und in einer Probirröhre sublimirt werden kann. Um dasselbe darzustellen, verbrennt man Phosphorstückchen unter einer Glasglocke oder in einem Cylinder von Eisenblech, durch den ein Luftzug streicht und dessen unteres Ende trichterförmig ist, um das gebildete Oxid in einer Flasche aufsammeln zu können. Phosphorpentoxid ist äusserst hygroskopisch, d. h. es zieht mit grosser Begierde den Wasserdampf der Luft an und zerfliesst zu Phosphorsäure, H_3PO_4, weshalb es als vortreffliches Trockenmittel für Gase häufig im Laboratorium Verwendung findet.

Dreibasische Phosphorsäure oder Orthophosphorsäure, $PO(OH)_3$.

Phosphorpentoxid löst sich in Wasser unter starker Erwärmung und mit zischendem Geräusch auf; kocht man diese Lösung, so enthält sie Phosphorsäure, welche, wenn genügend eingedampft, beim Erkalten in durchsichtigen, prismatischen Krystallen erstarrt:

$$P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3OP_4.$$

Dieselbe Verbindung erhält man, wenn Phosphor mit Salpetersäure erhitzt wird; derselbe löst sich allmälig unter Entwickelung rother Dämpfe, aus den Oxiden des Stickstoffs bestehend, auf. Kocht man diese Lösung, so entweicht die überschüssige Salpetersäure und eine farblose Lösung von Phosphorsäure bleibt zurück. Das entsprechende Calciumsalz, $Ca_3(PO_4)_2$, welches in der Knochenasche und verschiedenen Mineralien vorkommt, bildet die Hauptquelle für alle Phosphorverbindungen. Behandelt man dasselbe mit Schwefelsäure, dampft die erhaltene Lösung ein und wiederholt diese Operation verschiedene Male, so scheidet sich nach und nach alles Calcium in Form von Gyps aus und man erhält eine Lösung von Phosphorsäure; setzt man zu dieser Lösung Natriumcarbonat, so entweicht Kohlendioxid und die Flüssigkeit enthält, sobald sie Lackmuspapier nicht mehr röthet, das Salz $H(Na)_2PO_4 + 12H_2O$, welches beim Eindampfen in grossen, wasserhellen Prismen krystallisirt. Dieses einfach saure Natriumphosphat ist das unter dem Namen phosphorsaures Natron im Handel vorkommende Salz. Setzt man zu einer Lösung desselben Aetznatron, so erhält man beim Verdampfen kleine

Nadeln von normalem Natriumphosphat, $Na_3PO_4 + 12H_2O$. Mischt man eine Lösung des gewöhnlichen Phosphats mit einer Lösung von Phosphorsäure, so bildet sich zweifach saures Natriumphosphat, $H_2NaPO_4 + 4H_2O$ (saures phosphorsaures Natron oder Natriumsuperphosphat). Man kann also in der dreibasischen Phosphorsäure ein Atom Wasserstoff nach dem anderen durch Natrium ersetzen und erhält so die folgende Reihe von Phosphaten:

Zweifach saures Natriumphosphat . . .	H_2NaPO_4
Einfach saures Natriumphosphat	HNa_2PO_4
Normales Natriumphosphat	Na_3PO_4.

Man kann aber auch die drei Wasserstoffatome durch verschiedene Metalle ersetzen; das sogenannte Phosphorsalz, welches bei Löthrohrversuchen häufig gebraucht wird, ist z. B. $HNa(NH_4)PO_4 + 4H_2O$. Die dreibasische Phosphorsäure und deren Salze können leicht dadurch erkannt werden, dass ihre Lösungen mit einer Lösung von Silbernitrat zusammengebracht einen gelben Niederschlag von normalem Silberphosphat, Ag_3PO_4, geben; mit Ammoniak, Ammoniumchlorid und Magnesiumsulfat erzeugen dieselben einen weissen, krystallinischen Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat, $NH_4MgPO_4 + 6H_2O$. Die kleinste Menge eines Phosphates kann leicht aufgefunden werden, wenn man die Lösung mit Salpetersäure und Ammoniummolybdat erwärmt, wobei sich ein gelber Niederschlag von Ammoniumphosphomolybdat bildet.

Pyrophosphorsäure, $H_4P_2O_7$.

Wird die dreibasische Phosphorsäure längere Zeit auf 240° erhitzt, so verwandelt sie sich unter Abgabe von Wasser in eine krystallinische Masse von Pyrophosphorsäure:

$$2H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O.$$

Natriumpyrophosphat wird auf dieselbe Weise durch Glühen des gewöhnlichen Natriumphosphats erhalten:

$$2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O.$$

Die Pyrophosphorsäure verwandelt sich in wässeriger Lösung nach kurzer Zeit wieder in dreibasische Phosphorsäure; die Salze dagegen sind beständiger und können leicht umkrystallisirt werden. Die Pyrophosphate geben mit Silbernitrat-

lösung einen weissen Niederschlag von Silberpyrophosphat, $Ag_4P_2O_7$. Die Pyrophosphorsäure ist vierbasisch, die vier Wasserstoffatome lassen sich ganz oder theilweise durch verschiedene Metalle ersetzen, das saure Natriumpyrophosphat z. B. ist $Na_3H_2P_2O_7$.

Metaphosphorsäure, HPO_3.

Verdampft man eine Lösung von Phosphorsäure und glüht den Rückstand, so bleibt eine glasartige Masse von Metaphosphorsäure zurück; dieselbe löst sich leicht in Wasser, verwandelt sich aber in dieser Lösung bald wieder in dreibasische Phosphorsäure. Die Metaphosphate dagegen sind beständig in wässeriger Lösung. Natriummetaphosphat wird erhalten, wenn man Phosphorsalz zum Glühen erhitzt:

$$HNH_4NaPO_4 = NaPO_3 + H_2O + NH_3.$$

Die Lösungen der Metaphosphate geben mit Calcium und Silbersalzen weisse, gallertartige Niederschläge, wodurch sie sich von den zwei vorhergehenden Classen von Phosphaten unterscheiden, welche pulverige Niederschläge erzeugen. Eine Lösung von Eiweiss wird von dreibasischer Phosphorsäure nicht verändert, von Metaphosphorsäure wird dieselbe coagulirt.

Die Phosphorsäure tritt also in drei verschiedenen Modificationen auf, oder vielmehr es existiren drei Phosphorsäuren, welche sich durch ihre Zusammensetzung und ihre Eigenschaften scharf von einander unterscheiden; eine jede derselben bildet eine besondere Classe von Salzen und unter diesen sind besonders die Silbersalze charakteristisch; bringt man dieselben in Wasser und leitet Schwefelwasserstoff ein, so bildet sich Silbersulfid und eine reine wässerige Lösung der Säure:

$$2Ag_3PO_4 + 3H_2S = 2H_3PO_4 + 3Ag_2S$$
$$Ag_4P_2O_7 + 2H_2S = H_4P_2O_7 + 2Ag_2S$$
$$2AgPO_3 + H_2S = 2HPO_3 + Ag_2S.$$

Unterphosphorsäure, $H_4P_2O_6$.

Wenn man Phosphorstücke, die zum Theil in Wasser eingetaucht sind, der Luft aussetzt, so bildet sich eine dicke

saure Lösung, welche phosphorige Säure, Phosphorsäure und Unterphosphorsäure enthält. Die letztere lässt sich leicht von den beiden anderen trennen, da sie ein schwer lösliches saures Natriumsalz, $Na_2H_2P_2O_6$, bildet. Die freie Säure, welche man durch Zersetzung des unlöslichen Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhält, ist nur in wässeriger Lösung bekannt, welche man bei niedriger Temperatur bis zur Syrupsdicke concentriren kann; beim stärkeren Erhitzen zerfällt sie in phosphorige Säure und Metaphosphorsäure. Die chemische Constitution dieser Säure ist daher ähnlich der Pyrophosphorsäure, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Phosphorige Säure	Orthophosphorsäure
$P(OH)_3$	$PO(OH)_3$
Unterphosphorsäure	Pyrophosphorsäure
$O\begin{cases}P(OH)_2\\PO(OH)_2\end{cases}$	$O\begin{cases}PO(OH)_2\\PO(OH)_2\end{cases}$

Unterphosphorige Säure, H_3PO_2.

Kocht man Kalkmilch oder eine concentrirte Lösung von Aetzbaryt mit Phosphor, so erhält man eine Lösung von Calcium- oder Baryumhypophosphit und Phosphorwasserstoff entweicht; setzt man zu dem Baryumsalz Schwefelsäure, so scheidet sich unlösliches Baryumsalz aus, und die Lösung enthält freie unterphosphorige Säure, H_3PO_2, welche durch Abdampfen concentrirt eine farblose, sehr saure syrupartige Flüssigkeit darstellt, welche beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Beim Erhitzen zersetzt sie sich in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff; von den drei Atomen Wasserstoff lässt sich nur eins durch Metalle ersetzen; sie ist also eine einbasische Säure.

Phosphorwasserstoff, PH_3.

Moleculargewicht 33,96. — Volumgewicht 16,98.

Diese Verbindung erhält man durch Erhitzen von phosphoriger und unterphosphoriger Säure:

$$4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + PH_3$$
$$2H_3PO_2 = H_3PO_4 + PH_3.$$

Sie ist ein farbloses Gas, das unangenehm wie faule Fische riecht. Gewöhnlich stellt man es dar durch Kochen von Phosphor mit Kalilauge, wobei Kaliumhypophosphit entsteht:

$$3\,KHO + P_4 + 3\,H_2O = 3\,KH_2PO_2 + PH_3.$$

Jede Blase des so erhaltenen Gases entzündet sich an der Luft von selbst und verbrennt zu Phosphorsäure, welche in Gestalt regelmässiger Nebelringe aufsteigt. Diese Selbstentzündlichkeit besitzt das aus phosphoriger Säure dargestellte Gas nicht; dieselbe rührt von einer kleinen Menge von flüssigem Phosphorwasserstoff, P_2H_4, her, welchen man zu einer farblosen, selbstentzündlichen Flüssigkeit verdichten kann, wenn man das Gas durch eine von einer Kältemischung umgebene Röhre leitet.

Phosphorwasserstoff verbindet sich mit trocknem Jodwasserstoff zu einer festen, weissen, in Würfeln krystallisirenden Verbindung, welche Phosphoniumjodid, PH_4J *), genannt wird. Diese Verbindung wird durch Wasser wieder in ihre Bestandtheile zerlegt. Man benutzt letztere Reaction, um chemisch reinen Phosphorwasserstoff darzustellen, da das nach den anderen Methoden erhaltene Gas stets mehr oder weniger freien Wasserstoff enthält. Das Jodphosphonium wird in ein kleines Kölbchen gebracht, und man lässt darauf aus einer mit einem Hahn versehenen Kugelröhre tropfenweise Kalilauge fliessen, um die Bildung von freiem Jodwasserstoff zu vermeiden. Der so erhaltene Phosphorwasserstoff entzündet sich von selbst bei gewöhnlicher Temperatur erst beim Erwärmen oder in Berührung mit Bromwasser oder salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure.

Die Zusammensetzung des Phosphorwasserstoffs lässt sich auf dieselbe Weise nachweisen, wie die des Ammoniaks (S. 68, Fig. 25). Da Platin von Phosphor angegriffen wird, so lässt man den Funken zwischen Kohlenspitzen überschlagen. Nach kurzer Zeit bekleidet sich das Rohr mit braunem Phosphor

*) Phosphoniumjodid erhält man leicht auf folgende Weise. Man löst in einer kleinen Retorte 100 Theile Phosphor in Schwefelkohlenstoff, setzt allmälig 170 Theile Jod hinzu, verjagt dann den Schwefelkohlenstoff durch Erwärmen, setzt zu dem Rückstande nach und nach 60 Theile Wasser und erhitzt, wenn die heftige Reaction vorbei ist, wodurch das Phosphoniumjodid in krystallinischen Krusten sublimirt:

$$5\,J + 9\,P + 12\,H_2O = 5\,PH_4J + 4\,HPO_3.$$

und wenn die Zersetzung vollendet ist, so findet man allen Phosphorwasserstoff verschwunden und an seiner Stelle ein gleiches Volum von reinem Wasserstoff.

Verbindungen von Phosphor und Chlor.

Phosphortrichlorid, PCl_3. Bringt man gewöhnlichen Phosphor in trocknes Chlor, so entzündet sich derselbe und verbrennt zu Trichlorid, welches man am besten darstellt, indem man das Gas über erhitzten, amorphen Phosphor leitet. Es ist eine farblose, erstickend riechende und an der Luft rauchende Flüssigkeit, die das specifische Gewicht 1,613 hat und bei 76° siedet; dieselbe sinkt in Wasser unter und zersetzt sich bald damit in Chlorwasserstoff und phosphorige Säure.

Phosphorpentachlorid, PCl_5, entsteht, wenn Phosphor in einem Ueberschuss von Chlor verbrannt wird, oder wenn man Chlor in Phosphortrichlorid leitet; diese Verbindung ist ein gelblichweisser, krystallinischer Körper, der sich mit Wasserüberschuss zu Chlorwasserstoff und Phosphorsäure umsetzt; mit wenig Wasser aber entsteht Phosphoroxychlorid, $POCl_3$:

$$PCl_5 + H_2O = 2HCl + POCl_3.$$

Phosphoroxychlorid oder Phosphorchlorid, $POCl_3$, erhält man leicht ganz rein, wenn man Phosphorpentachlorid mit Phosphorpentoxid erhitzt:

$$3PCl_5 + P_2O_5 = 5POCl_3.$$

Es ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die bei 107° siedet und auf — 10° abgekühlt zu blättrigen Krystallen erstarrt, die wieder bei 1,5° schmelzen. Man benutzt dieselbe, sowie die zwei Chloride des Phosphors, um Chlor in andere Verbindungen einzuführen. Bringt man Silbernitrat mit Phosphoroxychlorid zusammen, so bildet sich Nitroxylchlorid (s. S. 59):

$$3\left.\begin{matrix}NO_2\\Ag\end{matrix}\right\}O + POCl_3 = 3NO_2Cl + Ag_3PO_4.$$

Mit Brom bildet der Phosphor ähnliche Verbindungen; mit Jod dagegen vereinigt er sich zu einem Dijodid, P_2J_4, und einem Trijodid, PJ_3, welche beide feste Körper sind und rothe Krystalle bilden.

Phosphorpentafluorid, PF_5, entsteht durch Einwirkung von Arsentrifluorid auf Phosphorpentachlorid:

$$5 AsF_3 + 3 PCl_5 = 5 AsCl_3 + 3 PF_5.$$

Es ist ein farbloses Gas, das sehr heftig riecht und die Schleimhäute angreift, indem es von Wasser in Flusssäure und Phosphorsäure zersetzt wird.

Phosphor und Schwefel.

Erhitzt man Schwefel mit amorphem Phosphor, so findet eine sehr heftige Reaction statt, und es entstehen, je nach den angewandten Mengenverhältnissen, Phosphorsesquisulfid, P_4S_3, Phosphordisulfid, P_3S_6 oder Phosphorpentasulfid, P_2S_5, welche aus Schwefelkohlenstoff in gelben Prismen krystallisiren. Das Pentasulfid wird von Wasser zersetzt nach der Gleichung:

$$P_2S_5 + 8 H_2O = 2 H_3PO_4 + 5 H_2S.$$

Arsen.

Atomgewicht 74,9 = As. — Volumgewicht des Dampfes 149,8.

Dieses Element zeigt in seinem chemischen Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit Phosphor; seinen physikalischen Eigenschaften nach, wie specifisches Gewicht, Glanz u. s. w., nähert es sich den Metallen, und man kann dasselbe als das Verbindungsglied der zwei Gruppen, in welche die einfachen Stoffe zerfallen, betrachten; auf der einen Seite schliesst es sich an Phosphor und Stickstoff, auf der anderen an Antimon und Wismuth an. Arsen kommt in der Natur im gediegenen Zustande, häufiger aber in Verbindung mit Eisen, Nickel, Kobalt und Schwefel in verschiedenen Mineralien vor und ist in kleiner Menge in einigen Mineralwassern enthalten.

Man erhält dasselbe, indem man Arsenkies, Fe_2S_2As, in irdenen Röhren erhitzt; das Arsen verflüchtigt sich und wird in Blechröhren condensirt. Um es zu reinigen, sublimirt man es unter Zusatz von Kohlepulver; man erhält es so in hellgrauen, metallglänzenden Rhomboëdern, die an der Luft durch Oxydation anlaufen und das specifische Gewicht 5,7 haben. Bei dunkler Rothgluth, unter Abschluss der Luft erhitzt, verflüchtigt es sich, ohne vorher zu schmelzen, und bildet einen

citronengelben Dampf, der eigenthümlich knoblauchartig riecht; an der Luft erhitzt, verbrennt es mit bläulicher Flamme zu Arsentrioxid, As_2O_3; in Chlorgas entzündet es sich von selbst und bildet Arsentrichlorid.

Oxide des Arsens.

Arsentrioxid, As_4O_6.

Moleculargewicht 395,4. — Volumgewicht des Dampfes 197,7.

Diese Verbindung, welche unter dem Namen weisser Arsenik oder arsenige Säure bekannt ist, wird im Grossen durch Rösten arsenhaltiger Erze gewonnen; der Dampf wird in langen Canälen oder Thürmen condensirt; es bildet ein weisses krystallinisches Pulver, welches durch Sublimation bei hoher Temperatur sich in eine durchsichtige, glasartige Masse verwandelt; es ist dies die amorphe Form; dieselbe geht nach und nach in eine weisse porcellanartige Masse über, indem sie wieder krystallinisch wird. In heisser Salzsäure löst sich das Arsentrioxid leicht auf und scheidet sich beim Erkalten in farblosen, glänzenden Krystallen des regelmässigen Systems aus; zuweilen tritt es auch in rhombischen Prismen von derselben Form wie Antimontrioxid auf und ist also dimorph; das Arsentrioxid hat das specifische Gewicht 3,7; bei 220⁰ verflüchtigt es sich, ohne zu schmelzen, als farbloser Dampf, der das Volumgewicht 197,7 hat, woraus hervorgeht, dass das Molecül des Trioxids 4 Atome Arsen enthält, wie das des freien Elements. Das Arsentrioxid ist in Wasser schwer löslich; die Lösung hat einen metallischen Geschmack, reagirt schwach sauer und kann als eine Auflösung von arseniger Säure, H_3AsO_3, betrachtet werden, welche der phosphorigen Säure entspricht.

Die arsenige Säure ist dreibasisch; die Arsenite der Alkalimetalle sind löslich in Wasser und können leicht durch Auflösen von Arsentrioxid in den Aetzalkalien erhalten werden; die Arsenite der anderen Metalle sind unlöslich in Wasser; setzt man zu einer Lösung von Kaliumarsenit Silbernitrat, so bildet sich ein gelber Niederschlag von Silberarsenit, Ag_3AsO_3; Natriumarsenit findet in der Kattundruckerei

Verwendung; das Scheele'sche Grün und Schweinfurter Grün, die als Farben vielfach angewandt werden, sind kupferhaltige Arsenite. Arsentrioxid, sowie die in Wasser löslichen Salze gehören zu den heftigsten Giften; als Gegenmittel dienen Magnesia (Magnesiumoxid) oder frisch bereitetes Eisenhydroxid (Eisenoxydhydrat), welche unlösliche Arsenite bilden und dadurch verhindern, dass das Gift vom Systeme aufgenommen wird.

Arsenpentoxid, As_2O_5, und Arsensäure, H_3AsO_4.

Erwärmt man Arsentrioxid mit Salpetersäure, so entweicht Stickstofftrioxid, und es bildet sich eine Lösung von Arsensäure, welche durch Abdampfen in Krystallen erhalten werden kann; erhitzt man dieselbe einige Zeit auf 270°, so entweicht Wasser, und eine weisse amorphe Masse von Arsenpentoxid oder Arsensäureanhydrid bleibt zurück, welches bei starkem Erhitzen in Arsentrioxid und Sauerstoff zerfällt.

Die Arsensäure ist eine starke dreibasische Säure und bildet eine Reihe von Salzen, die Arsenate, welche den Salzen der dreibasischen Phosphorsäure ganz analog sind und dieselbe Krystallform wie diese haben, z. B.:

Normales Natriumarsenat . . .	Na_3AsO_4
Einfach saures Natriumarsenat	HNa_2AsO_4
Zweifach saures Natriumarsenat	H_2NaAsO_4.

Die löslichen Salze geben mit Ammoniak, Ammoniumchlorid und Magnesiumsulfat, ähnlich wie die Phosphate, einen krystallinischen Niederschlag von Ammonium-Magnesiumarsenat, $NH_4, MgAsO_4 + 6H_2O$; mit Silbernitrat wird ein rothbrauner Niederschlag von Silberarsenat, Ag_3AsO_4, erhalten. Die Arsensäure ist giftig, aber in geringerem Grade als die arsenige Säure.

Erhitzt man Arsensäure auf 180°, so scheiden sich harte, glänzende Krystalle von Pyroarsensäure, $H_4As_2O_7$, aus, welche bei 200° erweichen und unter weiterem Wasserverlust in Metaarsensäure, $HAsO_3$, übergehen. Ebenso geben die zwei sauren Salze beim Erhitzen die Verbindungen $Na_4As_2O_7$ und $NaAsO_3$; dieselben, so wie die freien Säuren unterscheiden sich von den entsprechenden des Phosphors dadurch, dass sie durch Wasser augenblicklich in ein Orthoarsenat oder Orthoarsensäure verwandelt werden.

Arsen und Wasserstoff.

Moleculargewicht 77,9. — Volumgewicht 38,95.

Arsenwasserstoff, AsH_3, erhält man durch Zersetzung einer Legirung von Arsen und Zink mit verdünnter Schwefelsäure als ein farbloses Gas, das einen starken, unangenehmen Knoblauchgeruch hat, und eines der heftigsten Gifte ist. Gehlen, welcher es zuerst rein darstellte, verlor sein Leben durch das Einathmen weniger Blasen. Auf — 40⁰ abgekühlt, verdichtet es sich zu einer farblosen Flüssigkeit. An der Luft verbrennt es mit bläulicher Flamme zu Arsentrioxid und Wasser; hält man eine kalte Porcellanschale in die Flamme, so setzt sich metallisches Arsen darauf ab in Form von metallisch glänzenden Flecken; leitet man es durch eine Glasröhre, die an einer Stelle zum Glühen erhitzt ist, so zerfällt es in Wasserstoff und Arsen, das die Röhre als glänzender Spiegel innen bekleidet.

Arsen verbindet sich direct mit den Elementen der Chlorgruppe und bildet die Verbindungen Arsentrichlorid, Arsentribromid und Arsentrijodid. Das Trichlorid ist eine farblose, bei 132⁰ siedende Flüssigkeit, welche mit Wasser in Chlorwasserstoff und arsenige Säure zerfällt.

Verbindungen von Arsen und Schwefel.

Mit Schwefel giebt das Arsen drei Verbindungen. Arsendisulfid oder Realgar, As_2S_2, findet sich als Mineral in schön rothen Krystallen. Das Trisulfid, As_2S_3, kommt ebenfalls als Mineral in gelben Krystallen vor und wird Auripigment genannt; man erhält es als ein gelbes Pulver, wenn man Schwefelwasserstoff in eine angesäuerte Lösung von Arsentrioxid leitet. Das Arsentrisulfid verbindet sich mit den Sulfiden der Alkalimetalle; diese Verbindungen, welche Thioarsenite oder Sulfarsenite genannt werden, kann man betrachten als Arsenite, in welchen der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist:

$$As_2S_3 + 3K_2S = 2K_3AsS_3.$$

Ein Thioarsenat oder Sulfarsenat erhält man, wenn

man Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Natrium- oder Kaliumarsenat leitet:

$$Na_3AsO_4 + 4H_2S = Na_3AsS_4 + 4H_2O.$$

Versetzt man die Lösung desselben mit einer Säure, so fällt Arsenpentasulfid als gelbes Pulver heraus:

$$2Na_3AsS_4 + 6HCl = As_2S_5 + 6NaCl + 3H_2S.$$

Reactionen des Arsens.

Das Arsen hat bei seiner grossen Giftigkeit glücklicherweise so eigenthümliche und hervorstechende Eigenschaften, dass die Gegenwart desselben, selbst wenn nur Spuren vorhanden sind, mit Leichtigkeit nachgewiesen werden kann. Aus seinen Lösungen wird es durch Schwefelwasserstoff als gelbes Sulfid gefällt; trocknet man dasselbe und erhitzt es sodann in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre mit einem Gemisch von Kaliumcyanid und Natriumcarbonat, so bildet sich metallisches Arsen, das sich am kälteren Theile der Röhre in Form eines Ringes absetzt, welches sich beim Erhitzen verflüchtigt und in Gegenwart von Luft zu Trioxid oxydirt, welches sich in kleinen, octoëdrischen Krystallen verdichtet. Kocht man dieselben mit einer grösseren Menge von Wasser, so lösen sie sich auf, und diese Lösung giebt mit einer neutralen Lösung eines Kupfersalzes einen hellgrünen Niederschlag von Kupferarsenit, mit der eines Silbersalzes einen hellgelben, aus Silberarsenit bestehend. Bringt man eine angesäuerte, arsenhaltige Flüssigkeit mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in eine kleine Gasentwicklungsflasche, so wird Arsenwasserstoff gebildet; entzündet man denselben und hält eine kalte Porcellanschale in die Flamme, so schlägt sich Arsen in Form dunkel metallisch glänzender Flecken darauf nieder; diese Arsenspiegel sind leicht in einer Lösung von Natriumhypochlorit löslich. Salpetersäure verwandelt dieselben in Arsensäure; neutralisirt man die Lösung derselben mit Ammoniak und fügt dann Silbernitrat hinzu, so entsteht ein braunrother Niederschlag von Silberarsenat. Kocht man eine mit Salzsäure versetzte arsenhaltige Flüssigkeit mit blankem Kupferblech, so schlägt sich auf diesem Arsen als grauer Ueberzug nieder; dasselbe verflüchtigt sich beim Erhitzen und verwandelt sich dabei bei Gegenwart von Luft in Arsentrioxid, welches, wie oben

angegeben, weiter geprüft werden kann. Erhitzt man Arsenverbindungen auf Holzkohle in der inneren Löthrohrflamme, so entwickeln sie einen eigenthümlichen, knoblauchartigen Geruch.

Vermittelst dieser und ähnlicher Reactionen lässt sich die Anwesenheit von selbst unwägbaren Mengen von Arsen mit der grössten Sicherheit nachweisen; dabei ist aber nöthig, dass alle angewandten Reagentien frei von Spuren von Arsen sind; sie müssen deshalb aufs Allersorgfältigste vorher darauf geprüft werden.

Atom und Molecül.

Im Vorhergehenden haben wir gesehen, dass alle chemischen Vorgänge nach bestimmten, einfachen Gesetzen vor sich gehen. Das eine Gesetz lehrt uns, dass die Elemente im Verhältniss ihrer Verbindungsgewichte oder einfacher Multiplen derselben zu chemischen Verbindungen zusammentreten. Zur Erklärung dieser Thatsache nehmen wir an, dass die Materie aus sehr kleinen Theilchen besteht, welche chemisch untheilbar sind und Atome genannt werden; von diesen Atomen giebt es so viele verschiedene Arten, als es verschiedene Elemente giebt. Die Elemente oder einfachen Stoffe bestehen aus gleichartigen Atomen; durch Zusammenlagerung zweier oder mehrerer ungleichartiger Atome entstehen die chemischen Verbindungen. Das kleinste Theilchen einer Verbindung besteht daher aus einer Gruppe von Atomen; diese Gruppe ist nur chemisch, nicht mechanisch theilbar und wird Molecül genannt*).

Aber auch das kleinste Theilchen eines Elementes im freien Zustande ist gewöhnlich nicht das einzelne Atom, sondern eine mechanisch nicht theilbare Atomgruppe, oder ein Molecül.

*) Wir dürfen hierbei nicht vergessen, dass die Gesetze der constanten und multiplen Proportionen unumstössliche Naturgesetze sind, welche den Grundstein unserer Wissenschaft bilden. Die Atomtheorie dagegen ist nur eine Hypothese, aber eine Hypothese, die einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit für sich hat, denn ohne dieselbe würde nicht nur eine grosse Zahl chemischer, sondern auch physikalischer Erscheinungen gänzlich einer Erklärung ermangeln, und deshalb bildet sie die unerlässliche Grundlage für die chemische, wie auch fast für jede physikalische Theorie.

Hieraus erklärt sich auf einfache Weise, warum Elemente im Augenblicke, wo sie aus einer Verbindung in Freiheit gesetzt werden (im *status nascendi*), viel leichter Verbindungen eingehen und sich chemisch viel thätiger zeigen, als wenn sie im freien Zustande auftreten.

Bei chemischen Reactionen wirken immer Molecüle auf einander ein, und der chemische Vorgang beruht darauf, dass in diesen Gruppen einzelne Atome ihre Plätze wechseln; bevor also ein Atom eine neue Verbindung eingehen kann, muss erst die Kraft überwunden werden, durch welche es mit den übrigen im Molecül in Verbindung gehalten wird. Wird ein Element aus einer Verbindung abgeschieden, so treten die freiwerdenden Atome zu Molecülen zusammen, und das Element tritt im freien Zustande auf, wenn keine Körper gegenwärtig sind, auf die es chemisch einwirken kann; sind aber solche vorhanden, so kommen die einzelnen Atome in Berührung damit und entwickeln ihre volle chemische Anziehungskraft, welche im Molecül zum Theil gebunden ist. Wie wir schon früher gesehen haben, vereinigen sich die einfachen Gase mit einander in sehr einfachen Volumverhältnissen und wenn das Product gasförmig ist, so steht sein Volum ebenfalls in einem sehr einfachen Verhältniss zu dem seiner Elemente. Die einfachste Erklärung hierfür ist, dass gleiche Raumtheile, einfache sowie zusammengesetzte Gase, bei gleichem Druck und derselben Temperatur eine gleiche Anzahl von Molecülen enthalten; dieses erklärt auch, warum alle Körper im Gaszustande denselben Gesetzen der Ausdehnung für Druck und Wärme folgen. Um das Moleculargewicht eines Körpers, welcher ohne Zersetzung flüchtig ist, zu finden, haben wir also nur festzustellen, wieviel mal schwerer das Gas als der Wasserstoff ist und diese Zahl mit 2 zu multipliciren, da ein Molecül Wasserstoff aus zwei Atomen besteht, was leicht zu beweisen ist. Nehmen wir z. B. an, ein gewisses Volum dieses Gases enthalte 1000 Molecüle, so enthält der gleiche Raumtheil Chlor ebenso viele. Verbinden wir nun beide Elemente, so erhalten wir zwei Raumtheile Chlorwasserstoff, in welchem aber 2000 Molecüle enthalten sind; folglich muss ein jedes Wasserstoffmolecül und ein jedes Chlormolecül sich in zwei Theile gespalten haben.

Die folgende Tabelle enthält die Volumgewichte einiger Elemente im Gaszustand, die daraus berechneten Moleculargewichte und ihre Atomgewichte:

	Volumgew. der Gase oder Dämpfe	Molecular-gewicht	Atom-gewicht
Wasserstoff	1	2	1
Chlor	35,37	70,74	35,37
Phosphor	61,92	123,84	30,96
Arsen	149,8	299,6	74,9
Quecksilber	99,9	199,8	199,8

Dividirt man diese Moleculargewichte mit den Atomgewichten, so ergiebt sich die Zahl der im Molecül enthaltenen Atome. Die Molecüle von Chlor, Wasserstoff und der Mehrzahl der übrigen im Gaszustande bekannten Elemente bestehen aus 2 Atomen; Phosphor und Arsen aber haben im Molecül 4 Atome, denn:

$$\frac{123,84}{30,96} = 4 \qquad \frac{299,6}{74,9} = 4,$$

Quecksilber, Cadmium und wahrscheinlich einige andere flüchtige Metalle dagegen haben ein dem Atomgewicht gleiches Moleculargewicht oder das Molecül besteht aus 1 Atom.

Wir verstehen also unter Atom die kleinste Menge eines einfachen Stoffes, welche in eine chemische Verbindung eintreten kann, und unter Molecül die kleinste Menge eines Körpers, Element oder Verbindung, welche im freien Zustande auftritt und an chemischen Reactionen Theil nimmt. Chemische Vorgänge müssen daher durch Gleichungen mit Molecularformeln dargestellt werden, wenn man ein vollkommenes Bild der stattfindenden Veränderungen geben will; der Einfachheit halber jedoch bedient man sich häufig kürzerer Atomgleichungen. So bedeutet z. B. die folgende Gleichung

$$KClO_3 = KCl + 3\,O,$$

dass Kaliumchlorat beim Erhitzen in Kaliumchlorid und Sauerstoff zerfällt; wir wissen aber, dass bei diesem Vorgang zwei Stadien unterschieden werden müssen:

$$2\,KClO_3 = KCl + KClO_4 + O_2$$
$$KClO_4 = KCl + 2\,O_2.$$

2 Molecüle Kaliumchlorat geben beim Erhitzen also zuerst 1 Molecül Kaliumchlorid, 1 Molecül Sauerstoff und 1 Molecül Kaliumperchlorat, und bei fernerem Erhitzen zerfällt das letztere weiter in 1 Molecül Kaliumchlorid und 2 Molecüle Sauerstoff.

Chlor verbindet sich direct mit Wasserstoff zu Wasserstoffchlorid; diesen Vorgang kann man durch folgende zwei Gleichungen darstellen:

$$H + Cl = HCl$$

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}.$$

Die erste Gleichung lehrt uns, dass 1 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Chlor sich zu 2 Volumina Chlorwasserstoff vereinigen; aus der zweiten aber ersehen wir noch ausserdem, dass dabei eine doppelte Zersetzung stattfindet, indem Chlor mit Wasserstoff Plätze austauscht und so aus 1 Molecül Wasserstoff und 1 Molecül Chlor 2 Molecüle Chlorwasserstoff entstehen, dass also der dabei statthabende Vorgang ein ganz ähnlicher ist, wie in den durch folgende Gleichungen dargestellten Reactionen:

$$CH_4 + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = CH_3Cl + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$$

$$2\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$$

$$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}.$$

Wir können nun auch erklären, warum, wenn Silberoxid und Wasserstoffdioxid zusammengebracht werden, Sauerstoff frei wird:

$$\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}.$$

Die Verwandtschaft des Silbers zum Sauerstoff ist nur eine schwache, beim Erhitzen zerfällt das Silberoxid in Silber und Sauerstoff; dasselbe findet statt, wenn es mit Wasserstoffdioxid in Berührung gebracht wird; das letztere giebt ebenfalls sehr leicht 1 Atom Sauerstoff ab; dasselbe vereinigt sich mit dem des Silberoxides, um 1 Molecül Sauerstoff zu bilden. Ganz ähnlich ist der Vorgang, wenn Wasserstoffdioxid mit Ozon zusammenkommt; das Molecül des Ozons enthält 3 Atome Sauerstoff, von welchen eines sehr leicht abgegeben wird und sich deshalb mit dem einen lose gebundenen Sauerstoffatome des Wasserstoffdioxides zu einem Molecül vereinigt. Aus Ozon

und Wasserstoffdioxid entstehen Wasser und gewöhnlicher Sauerstoff:

$$\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + 2\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}.$$

Der chemische Werth der Elemente.

Wir haben schon oben gesehen, dass die bisher betrachteten Elemente sich ihrem chemischen Verhalten nach in verschiedene Gruppen eintheilen lassen. Die Aehnlichkeit zwischen den Gliedern dieser Gruppen tritt besonders schlagend hervor, wenn man ihre Verbindungen mit Wasserstoff unter einander vergleicht, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Wasserstoff	Chlorwasserstoff	Bromwasserstoff	Jodwasserstoff	Fluorwasserstoff
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H\\J\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}H\\F\end{matrix}\right\}$
Wasser	Schwefelwasserstoff	Selenwasserstoff	Tellurwasserstoff	
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Se$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}Te$	
Ammoniak	Phosphorwasserstoff	Arsenwasserstoff	Borwasserstoff	
$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}P$	$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}As$	$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}B$	
Sumpfgas	Siliciumwasserstoff			
$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}C$	$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}Si$			

Das Molecül der zur ersten Gruppe gehörigen Verbindungen enthält 1 Atom Wasserstoff verbunden mit 1 Atom eines Elementes; in der zweiten Gruppe ist jedes Element mit 2 Atomen Wasserstoff zu einem Molecül vereinigt; die Elemente der dritten Gruppe erfordern 3 Atome Wasserstoff und die der vierten Gruppe 4 Atome, um 1 Molecül zu bilden. Dieselben Beziehungen finden aber auch statt, wenn die oben angeführten

einfachen Stoffe sich mit Chlor oder einem anderen Elemente aus der ersten Gruppe verbinden;

Chlormonoxid	Unterchlorige Säure	Unterbromige Säure
$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}H\\Br\end{matrix}\right\}O$
Phosphortrichlorid	Arsentrichlorid	Arsentrijodid
$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}P$	$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}As$	$\left.\begin{matrix}J\\J\\J\end{matrix}\right\}As$
Chlorkohlenstoff	Methylchlorid	Siliciumchlorid
$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}C$	$\left.\begin{matrix}Cl\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}C$	$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}\right\}Si$

Wir können also hiernach die Elemente in Gruppen abtheilen; die der ersten Gruppe zugehörigen vereinigen sich mit Wasserstoff Atom für Atom; dieselben sind *einwerthig*; jedes Atom derselben besitzt nur eine Verbindungseinheit; die Glieder der zweiten Gruppe sind *zweiwerthig*; jedes Atom hat zwei Verbindungseinheiten und bedarf zwei Atome eines einwerthigen zur Sättigung. Die Elemente der Stickstoffgruppe und Bor sind *dreiwerthig*, und Kohlenstoff und Silicium sind *vierwerthige* Elemente. Die Elemente unterscheiden sich daher durch ihren *chemischen Werth* oder ihre *Quantivalenz*.

Die Elemente, welche einer Gruppe angehören, sind unter sich gleichwerthig oder *äquivalent* und können sich gegenseitig ersetzen; 1 Atom eines zweiwerthigen ist äquivalent 2 Atomen eines einwerthigen, und das eines dreiwerthigen 3 Atomen eines einwerthigen und 2 Atome eines dreiwerthigen sind äquivalent 3 Atomen eines zweiwerthigen u. s. w., wie folgende Reactionen klar zeigen:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\\mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} + 2\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{Cl}\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} + 2\left.\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\\mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}$$

$$3\,\mathrm{S}\left\{\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right. + 2\,\mathrm{As}\left\{\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\\mathrm{Cl}\\\mathrm{Cl}\end{matrix}\right. = 6\left\{\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{Cl}\end{matrix}\right. + \mathrm{As_2}\left\{\begin{matrix}\mathrm{S}\\\mathrm{S}\\\mathrm{S}\end{matrix}\right.$$

$$\mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\\\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right. + 2\left.\begin{matrix}\mathrm{O}\\\mathrm{O}\end{matrix}\right\} = \mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{O}\\\mathrm{O}\end{matrix}\right. + 2\,\mathrm{O}\left\{\begin{matrix}\mathrm{H}\\\mathrm{H}\end{matrix}\right.$$

Die einwerthigen Elemente bilden unter sich nur wenige und sehr einfache Verbindungen; treten aber mehrwerthige Elemente in eine Verbindung ein, so kann die Reihe der Verbindungen, welche zwei oder drei Elemente mit einander bilden, eine zahlreiche werden. Chlor und Wasserstoff bilden nur eine einzige Verbindung, Sauerstoff und Wasserstoff dagegen zwei; im Chlorwasserstoff ist die Verbindungseinheit des Chlors mit der des Wasserstoffs gesättigt; vereinigt sich aber 1 Atom Wasserstoff mit 1 Atom Sauerstoff, so bleibt im letzteren eine Verbindungseinheit frei; dieselbe kann sich wieder mit Wasserstoff verbinden, und man erhält eine gesättigte Verbindung, das Wasser; verbindet sich aber wieder 1 Atom Sauerstoff damit, so ist wieder eine freie Verbindungseinheit vorhanden; dieselbe muss durch Wasserstoff gesättigt werden, um ein geschlossenes Molecül, das Wasserstoffdioxid, zu geben:

H—O—H Wasser, H—O—O—H Wasserstoffdioxid.

In ähnlicher Weise kann man die Constitution der Säuren des Chlors erklären:

Cl—H
Cl—O—H
Cl—O—O—H
Cl—O—O—O—H
Cl—O—O—O—O—H

Ammoniak und Wasserstoffchlorid vereinigen sich direct zu Ammoniumchlorid:

$$\mathrm{NH_3 + HCl = NH_4Cl.}$$

Phosphortrichlorid nimmt ein Molecül Chlor auf und wird zu Phosphorpentachlorid:

$$\mathrm{PCl_3 + Cl_2 = PCl_5.}$$

Diese Verbindungen werden mit Ausnahme des sehr beständigen Phosphorpentafluorids, PF_5, durch Hitze wieder in die Molecüle gespalten, aus denen sie entstanden sind, und das Volumgewicht ihrer Dämpfe beträgt daher nur den vierten Theil des Moleculargewichtes. So besteht der Dampf des Ammoniumchlorids aus gleichen Raumtheilen Ammoniak und Chlorwasserstoff und hat folglich das Volumgewicht:

$$\frac{36,37 + 17,01}{4} = 13,34.$$

Beim Abkühlen vereinigen sich die zwei Gase wieder zu festem Ammoniumchlorid, welches sich daher anscheinend unverändert verflüchtigt. Dass aber eine Zersetzung stattgefunden hat, ist dadurch nachgewiesen worden, das man den Dampf durch eine poröse Scheidewand von Asbest diffundiren liess, welche von dem leichteren Ammoniak schneller durchstrichen wurde, als von dem schwereren Chlorwasserstoff, weshalb das rückständige Gas nun eine saure und das diffundirte eine alkalische Reaction zeigte. Aehnlich verhält sich das Phosphorpentachlorid, bei dem das Zerfallen sich schon dadurch kundgiebt, dass es beim Erhitzen zuerst einen farblosen Dampf ausgiebt, welcher bei Steigerung der Temperatur eine grünliche Farbe annimmt, welche zunimmt, bis das Volumgewicht constant geworden ist und nun einem Gemische gleicher Raumtheile Chlor und Phosphortrichlorid entspricht.

Während also Stickstoff, Phosphor und Arsenik sich gegen Wasserstoff als dreiwerthige Elemente verhalten, können sie in Verbindungen, welche Elemente der Chlorgruppe enthalten, auch als fünfwerthig auftreten, und ebenso verhalten sie sich in ihren Sauerstoffverbindungen.

Zusammengesetzte Radicale.

Bei Cyan ist schon erwähnt worden, dass man in vielen Verbindungen zusammengesetzte Radicale annimmt. Unter einem solchen versteht man eine Atomgruppe, welche der nicht wechselnde Bestandtheil einer Reihe von Verbindungen ist und in diesen durch einfache Körper vertreten werden kann, oder, wenn sie mit einem einfachen Körper verbunden ist, letzterer ausgeschieden und durch gleichwerthige Elemente ersetzt werden kann.

Im Vorhergehenden haben wir schon viele solcher Radicale kennen gelernt; dieselben können einwerthig oder mehrwerthig sein.

So sind einwerthig Hydroxyl, OH und Nitroxyl, NO_2; letzteres hat wahrscheinlich die Constitution $-N\left\langle\begin{matrix}O\\ |\\ O\end{matrix}\right.$ und bildet u. a. folgende Verbindungen:

Salpetrige Säure	Salpetersäure	Stickstoffpentoxid	Nitroxylchlorid
NO_2H	$NO_2.OH$	$(NO_2)_2O$	NO_2Cl

Zweiwerthig ist das Radical Carbonyl, $=C=O$, welches in nachstehenden Verbindungen vorkommt:

Carbonylchlorid	Carbonylsulfid	Normales Natriumcarbonat	Saures Natriumcarbonat
$CO\left\{\begin{matrix}Cl\\ Cl\end{matrix}\right.$	COS	$CO\left\{\begin{matrix}ONa\\ ONa\end{matrix}\right.$	$CO\left\{\begin{matrix}OH\\ ONa\end{matrix}\right.$

Ebenso zweiwerthig ist Sulfuryl, SO_2, welches in der Schwefelsäure und deren Derivaten enthalten ist:

Schwefelsäure	Schwefeltrioxid	Thioschwefelsäure
$SO_2\left\{\begin{matrix}OH\\ OH\end{matrix}\right.$	$SO_2.OH$	$SO_2\left\{\begin{matrix}OH\\ SH\end{matrix}\right.$
Sulfurylchlorid	**Chlorsulfonsäure**	**Nitrosulfonsäure**
$SO_2\left\{\begin{matrix}Cl\\ Cl\end{matrix}\right.$	$SO_2\left\{\begin{matrix}Cl\\ OH\end{matrix}\right.$	$SO_2\left\{\begin{matrix}NO_2\\ OH\end{matrix}\right.$

In den Säuren des Phosphors und deren Abkömmlingen nehmen wir das dreiwerthige Radical Phosphoryl, PO, an, dessen Constitution wahrscheinlich die folgende ist $O=P\lessgtr$:

Phosphorylchlorid	Orthophosphorsäure	Metaphosphorsäure
$PO\left\{\begin{matrix}Cl\\ Cl\\ Cl\end{matrix}\right.$	$PO\left\{\begin{matrix}OH\\ OH\\ OH\end{matrix}\right.$	$PO\left\{\begin{matrix}OH\\ O\end{matrix}\right.$
Pyrophosphorsäure	**Unterphosphorsäure**	**Phosphorpentoxid**
$O\left\{\begin{matrix}PO(OH)_2\\ PO(OH)_2\end{matrix}\right.$	$O\left\{\begin{matrix}P(OH)_2\\ PO(OH)_2\end{matrix}\right.$	$O\left\{\begin{matrix}PO.O\\ PO.O\end{matrix}\right.$

DIE METALLE.

Die Classe der Metalle ist viel zahlreicher, als die der Nichtmetalle; von den letzteren kennen wir nur 15, von den ersteren dagegen wenigstens 58, und es werden noch fortwährend neue entdeckt. Einige der metallischen Elemente sind jedoch sehr seltene Körper, deren Eigenschaften sowie die ihrer Verbindungen noch wenig untersucht sind. Mit Ausnahme von Quecksilber sind alle Metalle bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper, welche einen eigenthümlichen Glanz, den man Metallglanz nennt, haben; sie leiten Wärme und Elektricität besser, als die Nichtmetalle und zeigen im Allgemeinen in ihren Eigenschaften viel mehr Uebereinstimmung unter sich, als die letzteren; aber trotzdem gründet sich, wie schon oben bemerkt worden ist, der Unterschied zwischen den beiden Classen nur auf schwankende physikalische Eigenschaften.

Physikalische Eigenschaften der Metalle.

Die Metalle sind undurchsichtig; nur in äusserst dünnen Schichten lassen einige etwas Licht durch; so lässt sich Gold in so dünne Blättchen ausschlagen, dass dieselben gegen das Licht gehalten grün erscheinen. Der eigenthümliche Glanz zeigt sich nur, wenn die Metalle aus zusammenhängenden Stückchen bestehen, und am besten, wenn sie eine polirte Oberfläche besitzen; im feinvertheilten Zustande erscheinen die

meisten als dunkle Pulver. Die Farbe der meisten Metalle ist ziemlich gleichartig und wechselt vom reinen Weiss des Silbers bis zum bläulichen Grau des Bleies; Kupfer ist roth, und Gold, Strontium und Calcium haben eine gelbe Farbe.

Specifisches Gewicht. Die folgende Tabelle, welche die specifischen Gewichte der wichtigsten Metalle enthält, zeigt, wie sehr dasselbe bei den verschiedenen Metallen wechselt:

Osmium	22,28	Kobalt	8,5
Iridium	22,40	Mangan	8,0
Platin	21,50	Eisen	7,8
Gold	19,26	Zinn	7,3
Quecksilber . .	13,596	Zink	6,9
Thallium . . .	11,8	Antimon . . .	6,7
Palladium . . .	11,4	Aluminium . .	2,67
Blei	11,37	Magnesium . .	1,74
Silber	10,47	Calcium . . .	1,58
Wismuth . . .	9,8	Rubidium . . .	1,52
Kupfer	8,9	Natrium . . .	0,972
Nickel	8,8	Kalium	0,865
Cadmium . . .	8,6	Lithium	0,593

Die Metalle, deren specifisches Gewicht unter 5 ist, werden leichte Metalle, die übrigen schwere genannt; die leichteren Metalle haben im Allgemeinen grössere Neigung sich zu oxydiren, als die schwereren.

Schmelzbarkeit. Fast alle Metalle gehen beim Erhitzen in den flüssigen Zustand über; einige thun dies erst bei der höchsten Temperatur, welche künstlich erzeugt werden kann; Platin schmilzt nur im Knallgasgebläse; andere sind leicht schmelzbar. Die nachstehende Tabelle giebt die Schmelzpunkte verschiedener Metalle:

Quecksilber .	— 40°	Antimon	+ 425°
Gallium . .	+ 30°	Silber	1000°
Natrium . .	95,6°	Kupfer	1090°
Zinn	235°	Weisses Gusseisen .	1050°
Wismuth . .	270°	Graues Gusseisen .	1200°
Cadmium . .	315°	Stahl	1300° bis 1400°
Blei	334°	Schmiedeeisen . . .	1500° „ 1600°
Zink	423°		

Einige Metalle können durch Erhitzen leicht in Dampf verwandelt werden; Quecksilber kocht bei 350°; Kalium, Natrium, Magnesium und Zink destilliren bei Rothglühhitze; aber selbst die schwer schmelzbaren, wie Kupfer und Gold, sind nicht ganz feuerbeständig und verdampfen in kleinen Mengen, wenn sie im Schmelzofen sehr stark erhitzt werden. Die meisten Metalle sind hämmerbar und dehnbar; sie lassen sich zu dünnen Platten aushämmern und in feinen Draht ziehen; es beruht dies darauf, dass sie bei einer gewissen Weichheit eine grosse Zähigkeit besitzen; so lässt sich z. B. Gold, das hämmerbarste der Metalle, in dünne Blättchen ausstrecken, welche nur die Dicke von 0,00001 mm haben; andere Metalle besitzen diese Eigenschaft in geringerem Grade, und Antimon und Wismuth, welche in ihren Eigenschaften dem Arsen nahe stehen, sind so spröde, dass man sie leicht zu einem feinen Pulver zerreiben kann. Die vielfache technische Verwendung der Metalle beruht hauptsächlich auf ihrer Zähigkeit und Härte.

Specifische Wärme und Atomwärme.

Wenn gleiche Gewichtsmengen verschiedener Körper um eine gleiche Anzahl von Graden erwärmt werden, so nehmen dieselben ungleiche Mengen von Wärme auf, oder die *Wärmecapacität* verschiedener Substanzen ist verschieden. So ist, um eine bestimmte Gewichtsmenge Wasser auf eine gewisse Temperatur zu erhitzen, eine Menge von Wärme nöthig, welche 31mal grösser ist als die, welche dieselbe Temperaturerhöhung in demselben Gewichte Platin hervorruft; oder mit derselben Wärmemenge kann man 31 kg Platin eben so hoch erhitzen als 1 kg Wasser. Die *specifische Wärme* des Platins ist daher $1/_{31} = 0{,}032$, wenn man die des Wassers als Einheit annimmt.

Die specifische Wärme eines und desselben Körpers ist verschieden je nachdem derselbe fest, flüssig oder gasförmig ist.

Die specifischen Wärmen der Metalle im starren Zustande stehen in einer einzigen Beziehung zu deren Atomgewichten; berechnet man nämlich die specifischen Wärmen derselben, anstatt auf gleiche Gewichte, auf die Atomgewichte, so ergiebt sich, dass die letzteren alle dieselbe Capacität für Wärme haben; alle Metalle besitzen dieselbe Atomwärme. Man erhält diese Atomwärme, wenn man die specifische Wärme mit dem Atomgewichte vervielfacht:

	Specifische Wärme		Atom-gewicht		Atom-wärme
Blei	0,031	×	206,4	=	6,40
Platin	0,032	×	196,7	=	6,29
Silber	0,059	×	107,7	=	6,35
Zink	0,095	×	64,9	=	6,16
Zinn	0,054	×	117,8	=	6,36

Man hat hiernach in der specifischen Wärme ein Mittel, das Atomgewicht der Metalle zu bestätigen oder dasselbe in zweifelhaften Fällen festzustellen. Das vor einigen Jahren entdeckte Metall Thallium hat in seinen physikalischen und theilweise in seinen chemischen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit dem Blei; in anderen chemischen Beziehungen schliesst es sich enge an die Alkalimetalle, namentlich Kalium, an. Wäre das Thallium einwerthig wie Kalium, so würde sein Atomgewicht 204 sein, das Doppelte aber betragen, wenn es wie das Blei zweiwerthig wäre. Die specifische Wärme des Thalliums ist nun 0,033; dividirt man damit in die Atomwärme 6,4, so erhält man 194, eine Zahl, welche 204 viel näher ist, als dem Doppelten derselben; das Atomgewicht dieses Metalls ist demnach 204. Ein anderes, neuerdings entdecktes, Metall, das Indium, wurde, ehe seine specifische Wärme bestimmt war, für zweiwerthig gehalten, da es grosse Aehnlichkeit mit dem Zink hat. Indiumchlorid hätte hiernach die Formel $In\,Cl_2$ und das Atomgewicht des Metalls wäre 75,6. Die specifische Wärme des Indiums ist aber 0,057, woraus folgt, dass das Atomgewicht $1^1/_2$mal so gross ist; denn 0,057 × 113,4 = 6,46 berechnet, eine Zahl, die fast genau ein Drittel grösser ist, als die ursprünglich angenommene. Hieraus folgt, dass Indium dreiwerthig ist; sein Chlorid hat die Zusammensetzung $In\,Cl_3$ und das Atom-

gewicht ist folglich 113,4. Die Abweichungen zwischen den aus der Analyse gefundenen Werthen und den aus der specifischen Wärme berechneten beruhen darauf, dass die ganz genaue Bestimmung der specifischen Wärme mit vielen Schwierigkeiten verknüpft ist, und eine Abweichung in der dritten Decimalstelle das Atomgewicht um mehrere Procente ändert.

Dieselbe Atomwärme wie die Metalle haben auch die folgenden Nichtmetalle:

Stickstoff, Chlor, Brom, Jod, Selen, Tellur, Arsenik.

Stickstoff und Chlor sind im starren Zustande zwar nicht bekannt; ihre Atomwärme lässt sich aber aus den Molecularwärmen ihrer starren Verbindungen bestimmen, indem die Elemente im starren freien Zustande dieselbe Atomwärme besitzen, wie in ihren Verbindungen, und daher die Molecularwärme einer solchen gleich ist der Summe der darin enthaltenen Atomwärmen, wie folgende Beispiele zeigen:

	Specifische Wärme		Moleculargewicht		
Silberchlorid, $AgCl$	0,089	×	143,0	=	2 × 6,4
Sodiumchlorid, $NaCl$	0,219	×	58,4	=	2 × 6,4
Kaliumbromid, KBr	0,107	×	118,8	=	2 × 6,4
Zinnchlorid, $SnCl_2$	0,102	×	188,4	=	3 × 6,4
Quecksilberjodid, HgJ_2 . . .	0,0423	×	452,8	=	3 × 6,4
Kaliumplatinchlorid, K_2PtCl_6.	0,118	×	487,0	=	9 × 6,4

Die übrigen einfachen Körper haben alle kleinere Atomwärmen als 6,4; dieselben sind:

Für Schwefel und Phosphor 5,4, Fluor 5, Sauerstoff 4, Silicium 3,8, Bor 2,7, Wasserstoff 2,3 und Kohlenstoff 1,8*).

Auch hier sind die specifischen Wärmen der im starren Zustande nicht bekannten Elemente aus obigem Gesetze berechnet worden. Folgende Beispiele mögen als weitere Beweise für die Richtigkeit dieses Gesetzes dienen:

*) Hierbei ist zu bemerken, dass die specifische Wärme des Kohlenstoffs rasch mit der Temperatur steigt und über 800^0 constant wird; sie entspricht dann der Atomwärme 5,5, also nahezu der der Metalle. Silicium und Bor verhalten sich ähnlich.

	Spec. Wärme		Molecular-gewicht		Molecular-wärme	
Eis, H_2O	0,478	×	17,96	=	8,6	= 4 + (2 × 2,3)
Quecksilberoxid, HgO	0,048	×	215,86	=	10,4	= 6,4 + 4
Arsentrioxid, As_2O_3	0,125	×	197,7	=	24,8	= (2 × 6,4) + (3 × 4)
Calciumcarbonat, $CaCO_3$	0,202	×	99,8	=	20,2	= 6,4 + 1,8 + (3 × 4)
Kaliumsulfat, K_2SO_4	0,196	×	173,8	=	34,2	= (2 × 6,4) + 5,4 + (4 × 4)
Chlorkohlenstoff, C_2Cl_6	0,177	×	236,2	=	42	= (2 × 1,8) + (6 × 6,4).

Vorkommen und Verbreitung der Metalle.

Nur wenige Metalle kommen in der Natur im freien Zustande oder gediegen vor; sie finden sich gewöhnlich mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor und anderen Nichtmetallen verbunden sehr ungleichförmig in der Erdkruste verbreitet. Einige sind bis jetzt nur an wenigen Orten aufgefunden worden; andere dagegen sind sehr häufig und treten in mächtigen Massen auf. Wie die Tabelle auf Seite 9 zeigt, besteht die Hauptmasse der krystallinischen Gesteine, welche die feste Erdkruste bilden, aus Aluminium, Eisen, Calcium, Magnesium und Natrium, verbunden mit Silicium und Sauerstoff; man benutzt jedoch dieses Vorkommen nicht, um diese Metalle daraus darzustellen, sondern verwendet hierzu andere Verbindungen, die zwar in kleinen Mengen auftreten, aus denen sich aber die Metalle leichter abscheiden lassen, als aus den Silicaten. Man nennt solche Verbindungen Erze. Die Schwermetalle und ihre Erze finden sich hauptsächlich in den älteren krystallinischen und sedimentären Gesteinsschichten in Adern und Gängen. Dieselben sind Risse oder Spalten in der Gesteinsmasse, welche mit dem Erz ausgefüllt sind. Auch in neueren geologischen Formationen treten manche Erze in grösseren Massen auf und haben sich da wahrscheinlich aus wässeriger Lösung abgesetzt.

Das Vorkommen und die Verbreitung der Erze wird ausführlich in der Wissenschaft der Geologie abgehandelt; die

Aufgabe des Bergmanns ist, dieselben in ihren Lagerstätten aufzusuchen und daraus zu fördern. Die Abscheidung der Metalle aus den Erzen beruht hauptsächlich auf chemischen Vorgängen, deren nähere Beschreibung das Gebiet der chemischen Metallurgie bildet; dieselbe ist ein Zweig der Hüttenkunde oder der Lehre von den mechanischen und chemischen Operationen, welche man bei der Darstellung der Metalle im Grossen anwendet.

Chemische Eigenschaften der Metalle.

Die Metalle können sich sowohl unter sich als mit den Nichtmetallen verbinden. Die ersteren Verbindungen, welche Legirungen genannt werden, zeigen den Metallglanz und andere physikalische Eigenschaften der einfachen Metalle; während diese Eigenschaften in den Oxiden, Sulfiden, Chloriden u. s. w. in der Regel verschwinden.

Legirungen. Die meisten Metalle mischen sich im geschmolzenen Zustande und bilden Verbindungen in unbestimmten Verhältnissen, welche mehr den Charakter eines Gemisches haben und die mittleren Eigenschaften der Metalle, aus welchen sie zusammengesetzt sind, zeigen. Sind die Bestandtheile einer Legirung in den Verhältnissen der Atomgewichte vorhanden, so tritt dieselbe häufig in Krystallen auf. Viele Legirungen werden technisch verwendet, da dieselben häufig werthvolle Eigenschaften besitzen, welche den einzelnen Metallen fehlen. Gold und Silber sind im reinen Zustande zu weich, um zu Münzen verwendet zu werden, dieselben würden sich zu schnell abnutzen; durch Zusatz von Kupfer aber wird eine genügend harte Legirung erhalten. Kupfer ist zu weich und zähe, um auf der Drehbank verarbeitet zu werden; mit der Hälfte seines Gewichtes Zink legirt, entsteht das harte, aber leicht zu bearbeitende Messing. Kanonenmetall ist eine harte und zähe Legirung von 9 Theilen Kupfer und 1 Theil Zinn; eine noch härtere ist die Glockenspeise, welche aus 2 Theilen Zinn und 8 Theilen Kupfer besteht; je mehr Zinn eine solche Legirung enthält, um so heller wird die Farbe;

das Spiegelmetall besteht aus 1 Theil Zinn und 2 Theilen Kupfer; dasselbe hat eine fast weisse Farbe und nimmt eine hohe Politur an, es wird deshalb zu Spiegeln für Fernröhre angewendet.

Der Schmelzpunkt einer Legirung liegt gewöhnlich niedriger als die Schmelzpunkte der Metalle, aus denen sie besteht; so sind die Schmelzpunkte von

Blei	334°
Zinn	235°
Wismuth	270°
Cadmium	315°

Eine Legirung von 2 Theilen Wismuth, 1 Theil Zinn und 1 Theil Blei schmilzt schon bei 95° und eine, welche 8 Theile Blei, 15 Theile Wismuth, 4 Theile Zinn und 3 Theile Cadmium enthält, wird bei 60° weich und ist bei 65° vollkommen flüssig.

Die Verbindungen des Quecksilbers mit anderen Metallen werden Amalgame genannt; der Schmelzpunkt derselben liegt immer über dem des Quecksilbers.

In seinem chemischen Verhalten zeigt der Wasserstoff eine so grosse Aehnlichkeit mit den Metallen, dass man schon längere Zeit annahm, dass dieses Gas der Dampf eines sehr flüchtigen Metalles sei. Diese Ansicht findet eine Bestätigung dadurch, dass der flüssige Wasserstoff (s. S. 18) eine stahlblaue Farbe hat und erklärt die Thatsache, dass verschiedene Metalle die Eigenschaft haben, Wasserstoff in grosser Menge zu absorbiren; so nimmt 1 Raumtheil Palladium 982 Raumtheile Wasserstoff auf, wodurch eine wirkliche Legirung vom Palladium mit Hydrogenium, wie man den Wasserstoff im starren Zustande genannt hat, entsteht. Dieses Wasserstoffpalladium besitzt ganz die Farbe und den Glanz des reinen Palladiums, ist aber etwas weniger zähe; es leitet Elektricität und Wärme und besitzt deutlichen Magnetismus. Seine Dichte ist geringer als die des reinen Metalls, indem sich durch Wasserstoffaufnahme sein Volum vergrössert. Aus dieser Volumzunahme konnte man ermitteln, dass dem Hydrogenium das specifische Gewicht 0,62 zukommt. Auch Platin und Eisen haben die Fähigkeit, Wasserstoff zu absorbiren, wenn auch in geringerem Grade.

Die Thatsache, dass Palladium, Platin und Eisen bei Rothgluth für Wasserstoff durchdringlich sind, kann dadurch erklärt werden, dass dieses Gas von den Metallen verdichtet und absorbirt wird und dann auf der anderen Seite wieder ab-

dunstet, in derselben Weise, wie eine Scheidewand von Kautschuk Sauerstoff durchlässt (siehe Seite 44).

Das Meteoreisen von Lenarto enthält sein dreifaches Volum Wasserstoff eingeschlossen; dieses Meteorit muss demnach wohl aus einer Atmosphäre stammen, die reich an Wasserstoff ist (siehe Spectralanalyse).

Metalloxide. Sauerstoff wirkt sehr verschieden auf die Metalle ein. Einige verbinden sich mit solcher Leichtigkeit damit, dass sie vor Luftzutritt geschützt aufbewahrt werden müssen; andere widerstehen dem Einfluss des Sauerstoffs bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder weniger gut, aber bei höherer Temperatur oxydiren sie sich leicht, und wenn flüchtig verbrennen sie mit Flamme, wie Magnesium und Zink; andere wiederum, wie Gold und Platin, werden auch bei der höchsten Temperatur nicht von Sauerstoff angegriffen und können damit nur auf indirectem Wege in Verbindung gebracht werden. Die Oxide lassen sich in drei Classen theilen.

1. Basische Oxide. Dieselben können als Wasser betrachtet werden, in welchem der Wasserstoff durch ein Metall ersetzt ist. Diese Ersetzung kann eine nur theilweise sein; man nennt solche Verbindungen Hydroxide. Durch Einwirkung von Kalium auf Wasser wird Wasserstoff frei, und es entsteht Kaliumhydroxid, KOH; in demselben kann wiederum Wasserstoff durch Kalium ersetzt werden, und man erhält Kaliumoxid, K_2O. Ein zweiwertiges Metall ersetzt die zwei Wasserstoffatome in Wasser; so ist Calciumoxid CaO, Zinkoxid ZnO; die Hydroxide derselben leiten sich von 2 Molecülen Wasser ab, in welchen das Metall 2 Atome Wasserstoff vertritt, Calciumhydroxid, $Ca(OH)_2$. In den sogenannten Sesquioxiden sind 2 Atome eines Metalles mit 3 Atomen Sauerstoff verbunden; dieselben entsprechen daher 3 Molecülen Wasser, in welchen die 6 Atome Wasserstoff durch 2 Atome des Metalles ersetzt sind, wie Alaunerde oder Aluminiumoxid, Al_2O_3, Eisensesquioxid, Fe_2O_3, und ihre Hydroxide sind dem entsprechend als 6 Molecüle Wasser aufzufassen, in welchen die Hälfte des Wasserstoffs durch eine sechswerthige Atomgruppe vertreten ist, z. B. Aluminiumhydroxid, $Al_2(OH)_6$.

Viele basische Oxide verbinden sich mit Wasser zu einem Hydroxid:

$$BaO + H_2O = Ba(OH)_2.$$

Das so erhaltene Bariumhydroxid kann auch durch das stärkste Erhitzen nicht wieder in Wasser und Oxid zerlegt werden; andere Hydroxide dagegen zerfallen schon bei nicht sehr hoher Temperatur, wie Kupferhydroxid:

$$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O.$$

Die in Wasser löslichen Hydroxide haben, wie schon früher erwähnt, eine alkalische Reaction; sie färben rothes Lackmuspapier blau; die wichtigste Eigenschaft der basischen Oxide und Hydroxide ist die, dass sie mit Säuren zusammengebracht damit doppelte Zersetzung eingehen, indem der Wasserstoff der Säure durch das Metall ersetzt wird, z. B.:

$$KOH + NO_2.OH = HOH + NO_2.OK$$
$$CaO + SO_2(OH)_2 = HOH + SO_2.O_2Ca$$
$$Fe_2O_3 + 6HCl = Fe_2Cl_6 + 3H_2O.$$

2. Peroxide. Dieselben enthalten mehr Sauerstoff als die basischen Oxide und können als Wasserstoffdioxid angesehen werden, in welchem der Wasserstoff durch Metalle ersetzt ist; wie dieses geben sie leicht einen Theil des Sauerstoffs ab und wirken daher stark oxydirend. Mit Salzsäure zusammengebracht bilden sie entweder Wasserstoffdioxid, oder es wird Chlor entwickelt, z. B.:

$$BaO_2 + 2HCl = BaCl_2 + H_2O_2.$$
$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2.$$

Oxysäuren setzen daraus beim Erwärmen Sauerstoff in Freiheit:

$$MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O + O.$$

3. Säurebildende Oxide und Metallsäuren. Den Nichtmetallen ganz analog verbinden sich mehrere Metalle mit Sauerstoff und Wasserstoff zu Säuren, von denen einige beständige Verbindungen sind; andere dagegen sind nur in ihren Salzen bekannt, und viele zeigen im freien Zustande das Bestreben, in Wasser und ein Oxid (Anhydrid) zu zerfallen, ähnlich wie Kohlensäure, Kieselsäure u. s. w.

Salze. Wird der Wasserstoff einer Säure durch ein Metall ersetzt, so entsteht ein Salz. Die Ersetzung kann auf verschiedene Weise geschehen.

1. Das Metall ersetzt den Wasserstoff der Säure direct:

$$Zn + H_2SO_4 = H_2 + ZnSO_4.$$

2. Die Säure wird mit einem basischen Oxide oder Hydroxide zusammengebracht, wobei durch doppelte Zersetzung neben dem Salz Wasser gebildet wird, wie die oben gegebenen Beispiele erläutern.

Die Säuren selbst zerfallen in zwei Gruppen, 1) Wasserstoffsäuren, die keinen Sauerstoff enthalten wie Chlorwasserstoff und die anderen entsprechenden Säuren der Elemente der Chlorgruppe, und 2) Oxysäuren, welche Sauerstoff enthalten und deren Anzahl sehr beträchtlich ist. Wie schon bei Salpetersäure und Schwefelsäure erwähnt worden ist, lassen sich die letzteren auffassen als Wasser, in welchem der Wasserstoff zum Theil durch ein säurebildendes Radical vertreten ist. In den einbasischen Säuren ersetzt ein einwerthiges Radical ein Atom Wasserstoff, wie in der Salpetersäure $\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O$ oder NO_2OH, während in zweibasischen Säuren, wie Schwefelsäure $\overset{II}{SO_2}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ ein zweiwerthiges Radical zwei Atome Wasserstoff in zwei Molecülen Wasser vertritt und in dreibasischen Säuren, wie Phosphorsäure $\overset{III}{PO}\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$ drei Atome Wasserstoff in drei Molecülen Wasser ersetzt sind. Die Salze der Oxysäuren können daher auch betrachtet werden als basische Hydroxide, in welchen der Wasserstoff durch ein Säureradical vertreten ist:

$$KOH + HO.NO_2 = KO.NO_2 + H_2O.$$
$$Ca(OH)_2 + SO_2(OH)_2 = CaO_2.SO_2 + 2H_2O.$$
$$3NaOH + PO(OH)_3 = (PO)(ONa)_3 + 3H_2O.$$

3. Ein säurebildendes Oxid (Anhydrid) verbindet sich direct mit einem basischen Oxide, analog der Bildung einer Säure aus Wasser und dem betreffenden Oxide:

$$SiO_2 + CaO = CaSiO_3$$
$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4.$$

Salze können noch auf verschiedene andere Arten entstehen; Näheres darüber wird bei den einzelnen Verbindungen erwähnt werden.

Die Salze zerfallen in verschiedene Unterabtheilungen:

1. Normale Salze sind solche, in welchen das Metall allen Wasserstoff des Hydroxyls ersetzt hat, wie:

$$KCl,\ KNO_3,\ K_2SO_4,\ \overset{II}{Ca}SO_4,\ Na_3PO_4.$$

2. Ist nur ein Theil des Wasserstoffs ersetzt, so wird die Verbindung ein saures Salz genannt. Saure Salze haben oft einen sauren Geschmack und röthen blaues Lackmuspapier; doch hängt dies von der Natur der Säure und des Metalles ab, und es kommt häufig der Fall vor, dass saure oder normale Salze einer schwachen Säure eine alkalische Reaction zeigen, wenn das darin enthaltene Metall ein stark alkalisches Hydroxid bildet, und umgekehrt normale Salze starker Säuren sauer reagiren. Zweibasische Säuren geben in der Regel mit einwerthigen Metallen ein saures und ein normales Salz, mit zweiwerthigen Metallen nur ein normales Salz:

$$SO_2\begin{cases}OK\\OH\end{cases}\qquad SO_2\begin{cases}OK\\OK\end{cases}\qquad SO_2\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}Ca$$

Mehrbasische Säuren bilden, je nachdem sie ein- oder mehrwerthige Metalle binden, verschiedene Reihen von sauren Salzen:

$$PO\begin{cases}ONa\\OH\\OH\end{cases}\qquad PO\begin{cases}ONa\\ONa\\OH\end{cases}\qquad PO\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\}Ca\\OH\end{matrix}\right.\qquad \begin{matrix}PO\begin{cases}OH\\OH\\O\end{cases}\\PO\begin{cases}O\\OH\\OH\end{cases}\end{matrix}\Big\}Ca$$

3. Eine dritte Classe von Salzen bildet sich durch Vereinigung eines normalen Salzes mit einem Anhydrid oder säurebildenden Oxid; solche Verbindungen wurden früher auch saure Salze genannt. Das sogenannte saure chromsaure Kali oder Kaliumdichromat, $K_2Cr_2O_7$, bildet sich durch Vereinigung von normalem Kaliumchromat, CrO_4K, mit Chromtrioxid oder Chromsäureanhydrid, CrO_3. Eine ganz analoge Verbindung, das Kaliumdisulfat oder Kaliumpyrosulfat, $K_2S_2O_7$, entsteht nicht nur, wenn man das normale Kaliumsulfat mit Schwefeltrioxid erhitzt, sondern auch, wenn man das saure Salz für sich vorsichtig erhitzt, wobei es ein Molecül Wasser abgiebt. Die letztere Reaction erklärt die Constitution dieser Salze:

$$\begin{matrix}SO_2\begin{cases}OK\\OH\end{cases}\\SO_2\begin{cases}OH\\OK\end{cases}\end{matrix} = \begin{matrix}SO_2\Big\}OK\\\quad O\\SO_2\Big\}OK\end{matrix} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$$

Die Dischwefelsäure oder Pyroschwefelsäure ist auch im freien Zustande bekannt; es ist dies die unter Schwefelsäure beschriebene Verbindung, welche sich aus abgekühlter rauchender Schwefelsäure in Krystallen absetzt (s. Seite **111**). Die Constitution derselben, sowie des Kaliumdichromats lässt sich durch folgende Formeln ausdrücken:

Dischwefelsäure	Kaliumdichromat
$\begin{matrix} SO_2 \\ SO_2 \end{matrix}\left\}\begin{matrix} OH \\ O \\ OH \end{matrix}\right.$	$\begin{matrix} CrO_2 \\ CrO_2 \end{matrix}\left\}\begin{matrix} OK \\ O \\ OK \end{matrix}\right.$

Pyrophosphorsäure und ihre Salze gehören ebenfalls zu dieser Classe von Verbindungen; Natriumpyrophosphat bildet sich bekanntlich, wenn man das gewöhnliche Natriumphosphat glüht:

$$\begin{matrix} PO\left\{\begin{matrix} ONa \\ ONa \\ OH \end{matrix}\right. \\ PO\left\{\begin{matrix} OH \\ ONa \\ ONa \end{matrix}\right. \end{matrix} = \begin{matrix} PO\left\{\begin{matrix} ONa \\ ONa \end{matrix}\right. \\ O \\ PO\left\{\begin{matrix} ONa \\ ONa \end{matrix}\right. \end{matrix} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$

4. Basische Salze erhält man, wenn in einem basischen Hydroxide nur ein Theil des Wasserstoffs durch ein Säureradical ersetzt ist. Solche Verbindungen bilden sich häufig durch Vereinigung eines Hydroxides mit einem normalen Salze; so erhält man ein basisches Bleinitrat, wenn eine Lösung von Bleinitrat mit Bleihydroxid gekocht wird:

$$Pb\left\{\begin{matrix} ONO_2 \\ ONO_2 \end{matrix}\right. + Pb\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right. = 2\left(Pb\left\{\begin{matrix} ONO_2 \\ OH \end{matrix}\right.\right)$$

Auf ähnliche Weise erhält man das basische Zinkchlorid $Zn\left\{\begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix}\right.$ u. s. w. Andere basische Salze entstehen durch die Einwirkung von Wasser auf normale Salze; Wismuthnitrat z. B. zersetzt sich mit Wasser in freie Salpetersäure und basisches Wismuthnitrat:

$$Bi\left\{\begin{matrix} ONO_2 \\ ONO_2 \\ ONO_2 \end{matrix}\right. + 2\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O = Bi\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \\ ONO_2 \end{matrix}\right. + 2\left.\begin{matrix} NO_2 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Wismuthchlorid, $BiCl_3$, wird ebenfalls durch Wasser zersetzt, man erhält freie Salzsäure und das basische Chlorid, $BiOCl$, eine Verbindung, die zugleich Oxid und Chlorid ist und daher Wismuthoxychlorid genannt wird. Von anderen

basischen Salzen mögen noch hier erwähnt werden die zwei bekannten Kupfererze, Malachit $CO\left\{\begin{matrix}OCuOH\\OCuOH\end{matrix}\right.$ und Kupferlasur

$$\begin{matrix}CO\left\{\begin{matrix}OCuOH\\O\end{matrix}\right.\\CO\left\{\begin{matrix}O\\OCuOH\end{matrix}\right.\end{matrix}\hspace{-2em}\Big\}Cu \quad \text{und das Bleiweiss} \quad \begin{matrix}CO\left\{\begin{matrix}OPb\,OH\\O\end{matrix}\right.\\CO\left\{\begin{matrix}O\\OPb\,OH\end{matrix}\right.\end{matrix}\hspace{-2em}\Big\}Pb \quad , \text{ die alle drei}$$

basische Carbonate sind.

Sulfide. Alle Metalle können mit Schwefel verbunden werden und die so erhaltenen Verbindungen entsprechen den verschiedenen Classen der Metalloxide, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Natriumsulfid . . .	Na_2S	Natriumoxid . . .	Na_2O
Natriumhydrosulfid	$NaSH$	Natriumhydroxid .	$NaOH$
Calciumsulfid . . .	CaS	Calciumoxid . . .	CaO
Baryumdisulfid . . .	BaS_2	Baryumdioxid . .	BaO_2
Antimonpentasulfid .	Sb_2S_5	Antimonpentoxid .	Sb_2O_5

Gerade wie die Anhydride sich mit basischen Oxiden zu Salzen vereinigen, verbinden sich die entsprechenden Sulfide zu **Schwefelsalzen:**

Natriumthiocarbonat	CS_3Na_2	Natriumcarbonat	CO_3Na_2
Kaliumthioantimonat	SbS_4K_3	Kaliumarsenat	AsO_4K_3

Die Metallsulfide sind theils löslich in Wasser, theils unlöslich darin; die letzteren zerfallen wieder in verschiedene Gruppen; einige werden von Salzsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt, während andere von dieser Säure nicht angegriffen werden und von der letzteren Gruppe werden die, welche den Anhydriden entsprechen, von den löslichen Sulfiden unter Bildung von Schwefelsalzen aufgelöst, während die, welche basischen Oxiden entsprechen, natürlich darin unlöslich sind.

Diese Unterschiede benutzt man in der analytischen Chemie, wie schon unter Schwefelwasserstoff erwähnt wurde, um die verschiedenen Metalle von einander zu trennen.

Viele Metallsulfide kommen als Mineralien vor und einige bilden wichtige Erze, wie Eisenkies, Kupferkies, Bleiglanz u. s. w.

Die Selenide und Telluride der Metalle verhalten sich den Sulfiden ähnlich.

Die Verbindungen der Metalle mit Stickstoff, Phosphor, Bor, Silicium, Kohlenstoff und Wasserstoff sind von keiner allgemeinen Wichtigkeit; einige davon werden bei den betreffenden Metallen erwähnt werden.

Eintheilung der Metalle.

Die Metalle zerfallen in verschiedene Gruppen, deren einzelne Glieder unter sich im chemischen Verhalten und in den physikalischen Eigenschaften grosse Uebereinstimmung zeigen.

1. Classe. Alkalimetalle: Kalium, Natrium, Cäsium, Rubidium, Lithium. — Die Metalle dieser Classe sind einwerthig; sie sind bei gewöhnlicher Temperatur weich, schmelzen bei ziemlich niederer Temperatur und verflüchtigen sich bei starkem Erhitzen. Sie haben eine grosse Neigung sich mit Sauerstoff zu verbinden, zersetzen Wasser heftig in der Kälte und bilden Hydroxide, welche sehr löslich in Wasser sind und sich bei hoher Temperatur ohne Zersetzung verflüchtigen. Diese Hydroxide werden Alkalien genannt und sind die stärksten Basen. Die Carbonate, Sulfate und Phosphate der Alkalimetalle sind in Wasser löslich.

2. Classe. Erdalkalimetalle: Calcium, Strontium, Barium. — Zweiwerthige Metalle, welche bei gewöhnlicher Temperatur sich mit Sauerstoff verbinden, Wasser zersetzen und stark basische Oxide (alkalische Erden) und Hydroxide bilden, welche in Wasser weniger löslich als die Alkalien sind. Die normalen Carbonate, Sulfate und Phosphate sind in Wasser sehr schwer löslich oder unlöslich. Die Oxide derselben werden auch bei hoher Temperatur nicht durch Kohlenstoff oder Wasserstoff zu Metallen reducirt.

3. Classe. Zinkgruppe: Beryllium, Magnesium, Zink, Cadmium. — Zweiwerthige Metalle, welche sich beim starken Erhitzen verflüchtigen und an der Luft mit Flamme brennen. Sie zersetzen Wasser bei höherer Temperatur und bilden nur ein Oxid und Sulfid, die in Wasser unlöslich sind. Ihre Sulfate sind löslich in Wasser; die Phosphate und Carbonate unlöslich.

4. Classe. Bleigruppe: Blei, Thallium. — Schwere Metalle, welche alkalisch reagirende basische Oxide bilden und sich an die zwei ersten Gruppen anschliessen, von welchen sie sich aber durch ihre in Wasser unlöslichen Sulfide unterscheiden. Die meisten Salze des Thalliums haben grosse Aehnlich-

keit mit denen der Alkalimetalle, während die Bleisalze den Salzen der Erdalkalimetalle gleichen.

5. Classe. Kupfergruppe: Kupfer, Silber, Quecksilber. — Diese zweiwerthigen Metalle zersetzen Wasser nicht bei höherer Temperatur, aber werden leicht von Salpetersäure und heisser concentrirter Schwefelsäure oxydirt.

6. Classe. Cergruppe: Scandium, Yttrium, Cer, Lanthan, Didym, Terbium, Erbium, Ytterbium. — Eine Gruppe seltener Metalle, welche bei Siedehitze Wasser zersetzen; sie bilden in Wasser unlösliche basische Sesquioxide.

7. Classe. Aluminiumgruppe: Aluminium, Indium, Gallium. — Metalle, welche Wasser bei höherer Temperatur zersetzen und deren basische Sesquioxide in Wasser unlöslich sind.

Von den Metallen der Cergruppe unterscheiden sie sich dadurch, dass ihre Sulfate mit denen der Alkalimetalle eigenthümliche Doppelsalze bilden, welche Alaune genannt werden.

8. Classe. Eisengruppe: Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel. — Dieselben zersetzen ebenfalls Wasser erst bei höherer Temperatur; sie sind nicht flüchtig und bilden mehrere Oxide und Sulfide. Die Monoxide sind kräftige Basen, während die Sesquioxide entweder schwache Basen sind oder sich wie Peroxide verhalten.

9. Classe. Chromgruppe: Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran. — Diese Metalle bilden Trioxide, welche Säureanhydride sind und sehr charakteristische Salze bilden. Die niederen Oxide des Chroms haben grosse Aehnlichkeit mit den basischen Oxiden der achten Gruppe.

10. Classe. Zinngruppe: Zinn, Titan, Zirkon, Thorium. — Vierwerthige Metalle, welche sich an das Silicium anschliessen und flüchtige Tetrachloride bilden. Die Dioxide sind schwache Säureanhydride.

11. Classe. Antimongruppe: Antimon, Wismuth, Vanadin, Tantal, Niob. — Diese Metalle bilden mit Phosphor und Arsen eine natürliche Gruppe und bilden wie diese Pentoxide, welche Säureanhydride sind.

12. Classe. Gold- und Platinmetalle: Gold, Platin, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Iridium, Osmium. Gold und Platin werden von Salpetersäure nicht oxydirt und nur von Königswasser und Chlor aufgelöst. Ihre Oxide zerfallen beim Erhitzen in Metall und Sauerstoff. Man nennt dieselben edle Metalle und rechnet dazu auch Silber und Quecksilber, deren

Oxide ebenfalls durch Hitze zersetzt werden. Gold ist dreiwerthig und Platin vierwerthig. Die übrigen Glieder der Gruppe finden sich in der Natur immer mit Platin, mit dem sie grosse Aehnlichkeit haben, zusammen und werden deshalb Platinmetalle genannt.

Krystallographie.

Fast alle Körper, Elemente sowohl wie Verbindungen, nehmen, wenn sie aus dem flüssigen oder gasförmigen Zustand in den festen übergehen, eine von ebenen Flächen begrenzte, bestimmte, regelmässige Gestalt an; sie treten in Krystallen auf. Krystalle können auf verschiedene Weise entstehen; löst man z. B. eine Substanz, wie Salpeter, in Wasser auf und lässt diese Lösung langsam verdunsten, so scheidet sich das Salz in Krystallen aus; anstatt einen Körper durch ein Lösungsmittel zu verflüssigen, kann man denselben durch Erwärmen schmelzen, wie z. B. Schwefel, und beim Erkalten erfolgt dann das Krystallisiren; ist derselbe bei hoher Temperatur leicht flüchtig, wie Jod und Arsentrioxid, so nimmt er Krystallgestalt an, wenn man ihn verdampft und den Dampf durch Abkühlen verdichtet. Viele Mineralien finden sich häufig in vollkommen ausgebildeten Krystallen, über deren Entstehung sehr wenig noch bekannt ist; jedenfalls haben dieselben eine lange Zeit zu ihrer Ausbildung gebraucht; denn je langsamer ein Krystall entsteht, um so grösser und vollkommener ist derselbe ausgebildet. Ausser der regelmässigen Begrenzung zeigen die Krystalle noch andere Eigenthümlichkeiten; sie lassen sich nach gewissen Richtungen hin leichter theilen als nach anderen, sie besitzen Spaltbarkeit. Die meisten leiten Wärme nach verschiedenen Richtungen verschieden und brechen das Licht doppelt.

Leblose Körper, welche nicht im krystallinischen Zustande auftreten, nennt man amorph, wie Glas, Gummi, Leim u. s. w. Dieselben haben nach allen Richtungen hin gleichen Zusammenhang, besitzen einen muscheligen Bruch und brechen das Licht stets einfach. Die Hauptbestandtheile des Thier- und Pflanzenkörpers sind ebenfalls nicht krystallisirt; dieselben besitzen eine eigenthümliche Structur, welche man als organisirte Structur oder Zellenbau bezeichnet.

In der Regel besitzt jeder Körper eine bestimmte Form, in welcher er krystallisirt, und durch welche er erkannt werden kann. Bilden sich z. B. Krystalle durch Verdampfen einer wässerigen Lösung, so hat das kleinste sichtbare Theilchen, welches sich ausscheidet, genau dieselbe Form wie der grösste Krystall, und lässt man dasselbe in der Lösung, so nimmt es einfach an Grösse zu, ohne dabei seine Gestalt zu ändern.

Alle Krystalle sind von ebenen Flächen begrenzt; die Durchschnittslinien zweier Flächen nennt man Kanten, und die Durchschnittspunkte von drei oder mehr Flächen heissen Ecken. Die Zahl und Gestalt dieser Flächen sowie der Winkel, unter welchen sie zu einander geneigt sind; auch die Zahl und Art der Ecken sind bei verschiedenen Krystallen sehr verschieden, und man kennt mehrere Tausende von Krystallformen. Dieselben lassen sich jedoch alle auf einfache Weise in Classen oder Systeme ordnen, indem man ihre Ausbildungsrichtungen mit einander vergleicht. Zu diesem Zwecke nimmt man in jedem Krystalle Axen an, d. h. Linien, welche man sich durch den Mittelpunkt des Krystalles so gelegt denkt, dass die Flächen in Beziehung auf diese Axen symmetrisch liegen.

1. Reguläres System. Die Krystalle dieses Systems sind nach drei zu einander rechtwinklig stehenden Richtungen gleichartig ausgebildet, und man nimmt in denselben deshalb drei zu einander senkrechte, gleichlange Axen an. Die hierher gehörigen einfacheren Formen sind der Würfel, Fig. 41, das Octoëder (Achtflächner), Fig. 42, das Rhombendode-

Fig. 41.

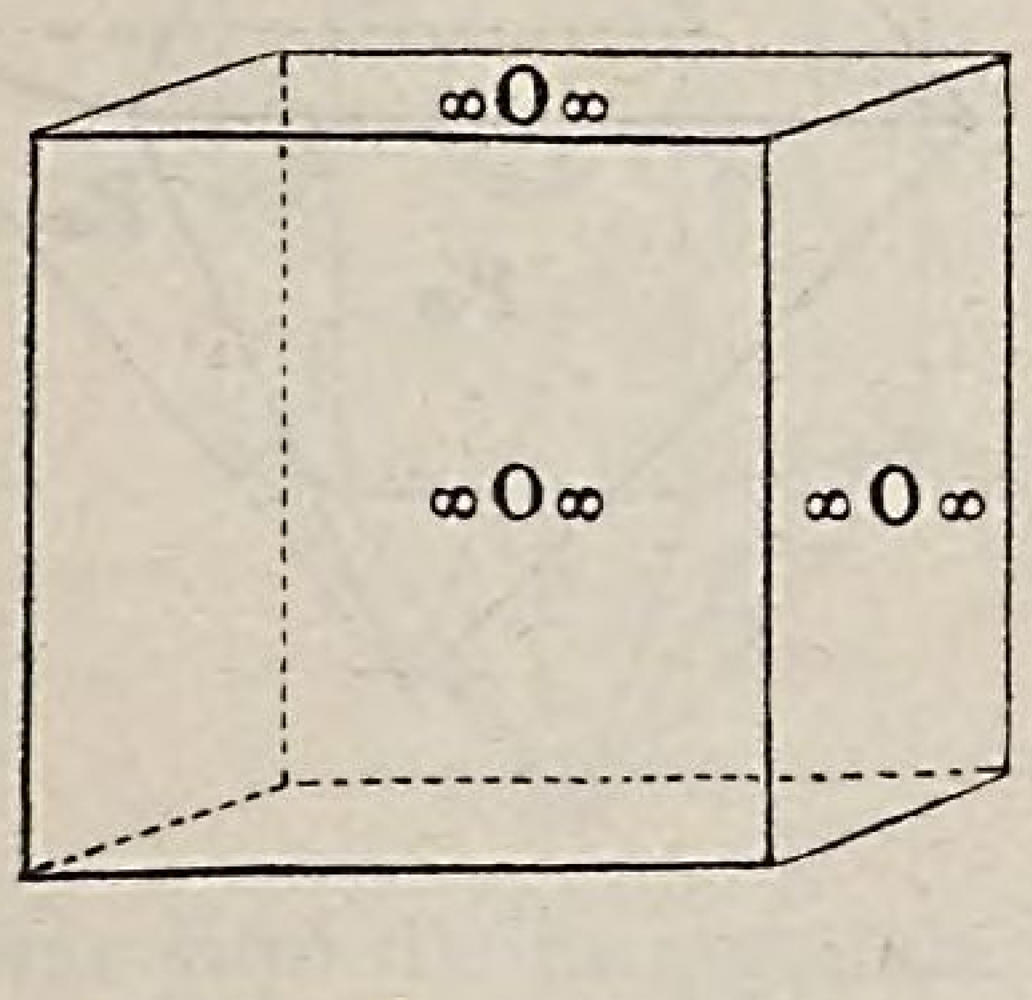
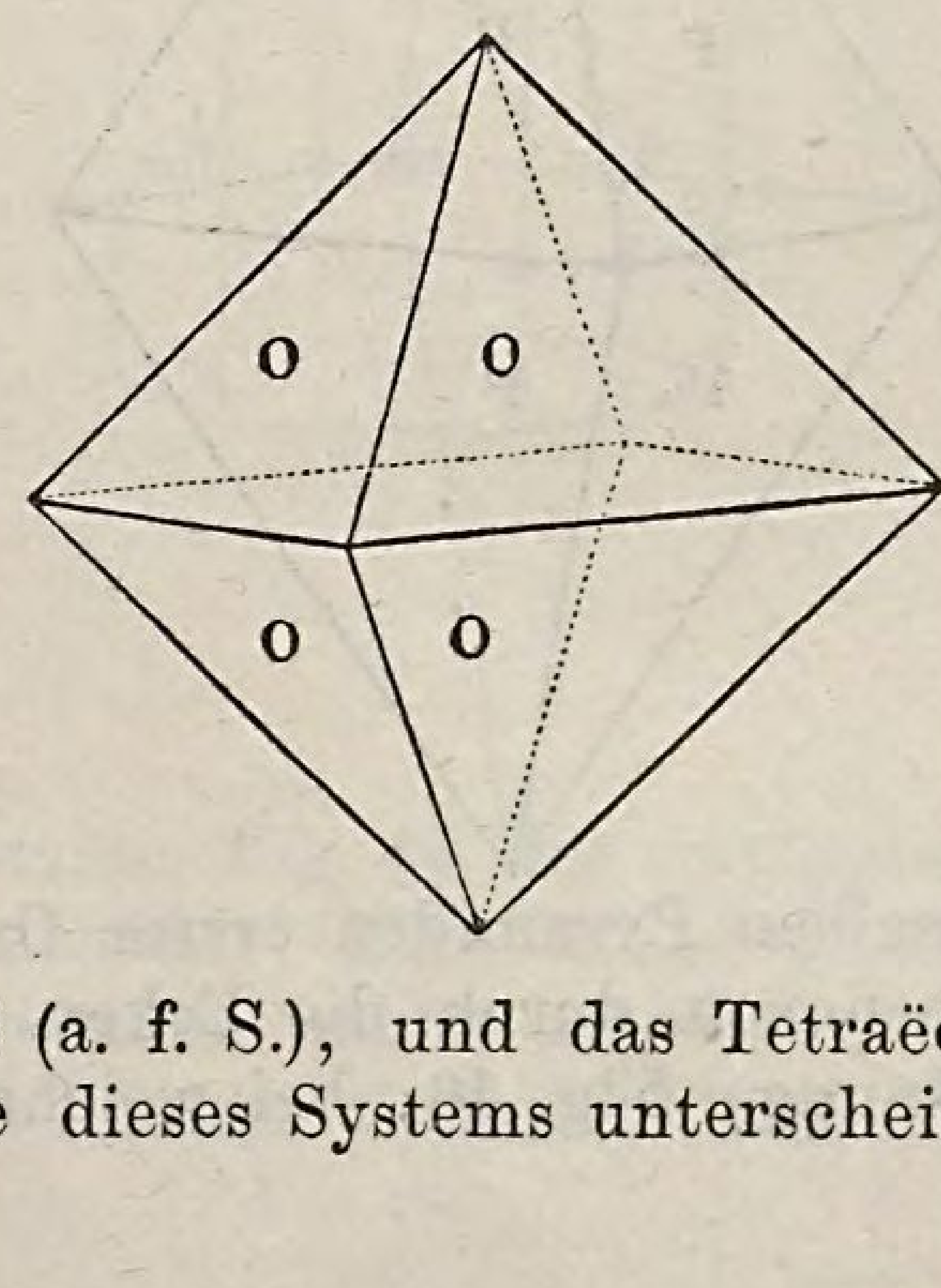


Fig. 42.



caëder (Zwölfflächner), Fig. 43 (a. f. S.), und das Tetraëder, Fig. 44 (a. f. S.). Die Krystalle dieses Systems unterscheiden

sich von denen aller anderen, dass sie nicht doppelbrechend sind und Wärme nach allen Richtungen gleichmässig leiten. Von bekannteren Substanzen krystallisiren in diesem Systeme Diamant, Bleiglanz, Schwefelkies, Kochsalz, Alaun und Granat.

Fig. 43.

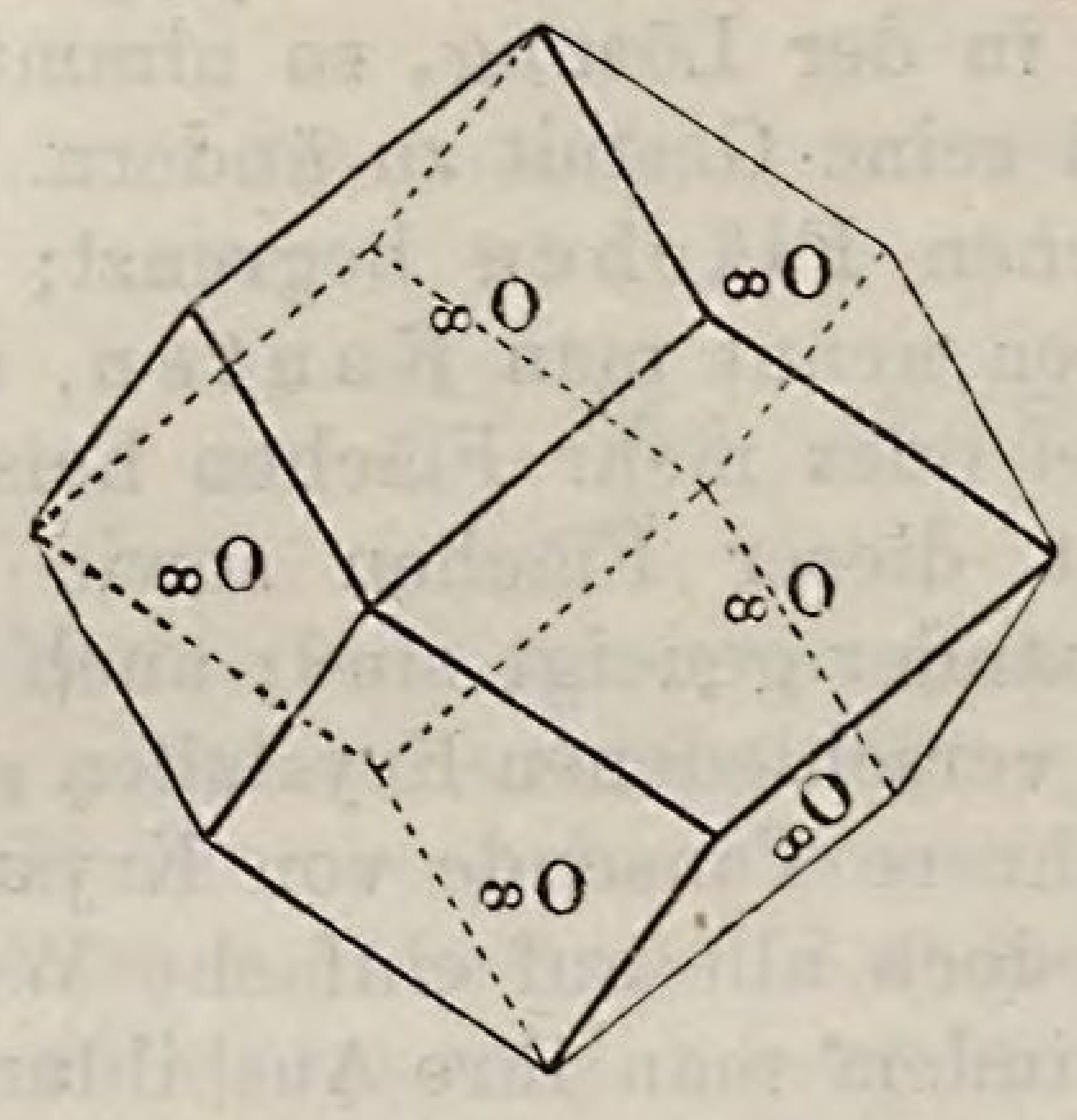
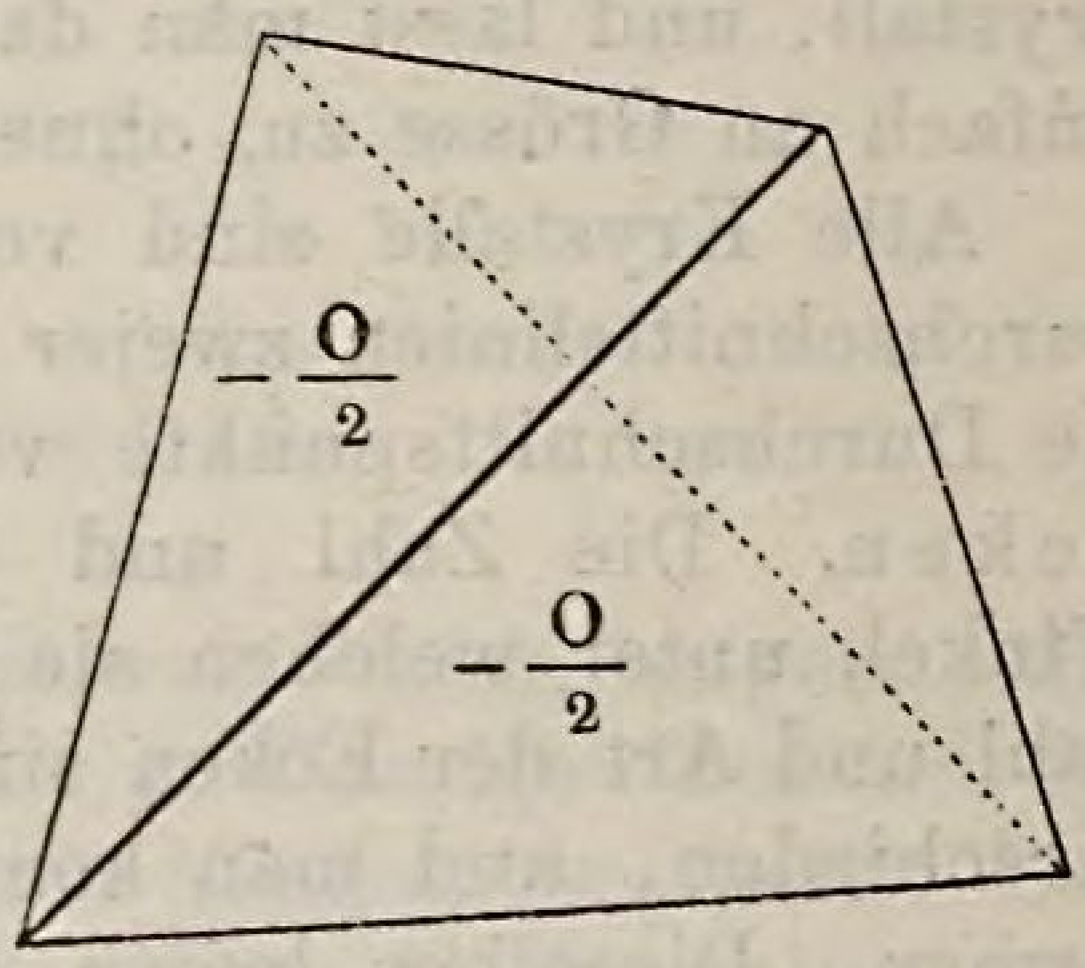


Fig. 44.



2. Quadratisches oder tetragonales System. Drei zu einander senkrechte Axen, von denen zwei (die Nebenaxen) von gleicher Länge, die dritte (die Hauptaxe) kürzer oder länger, als die beiden anderen ist. Die einfachste Form dieses Systems ist die quadratische Pyramide; man unterscheidet bei

Fig. 45.

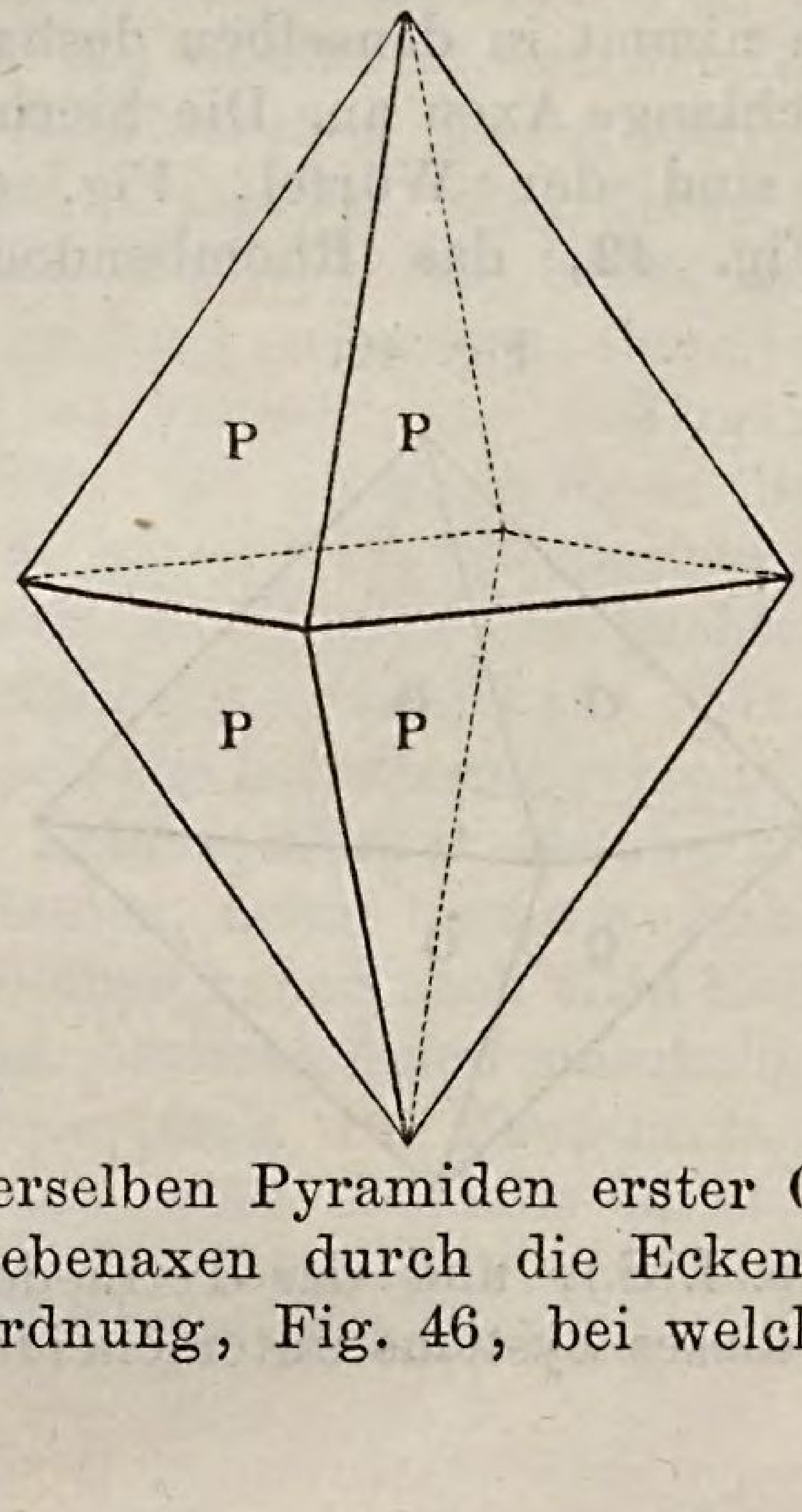
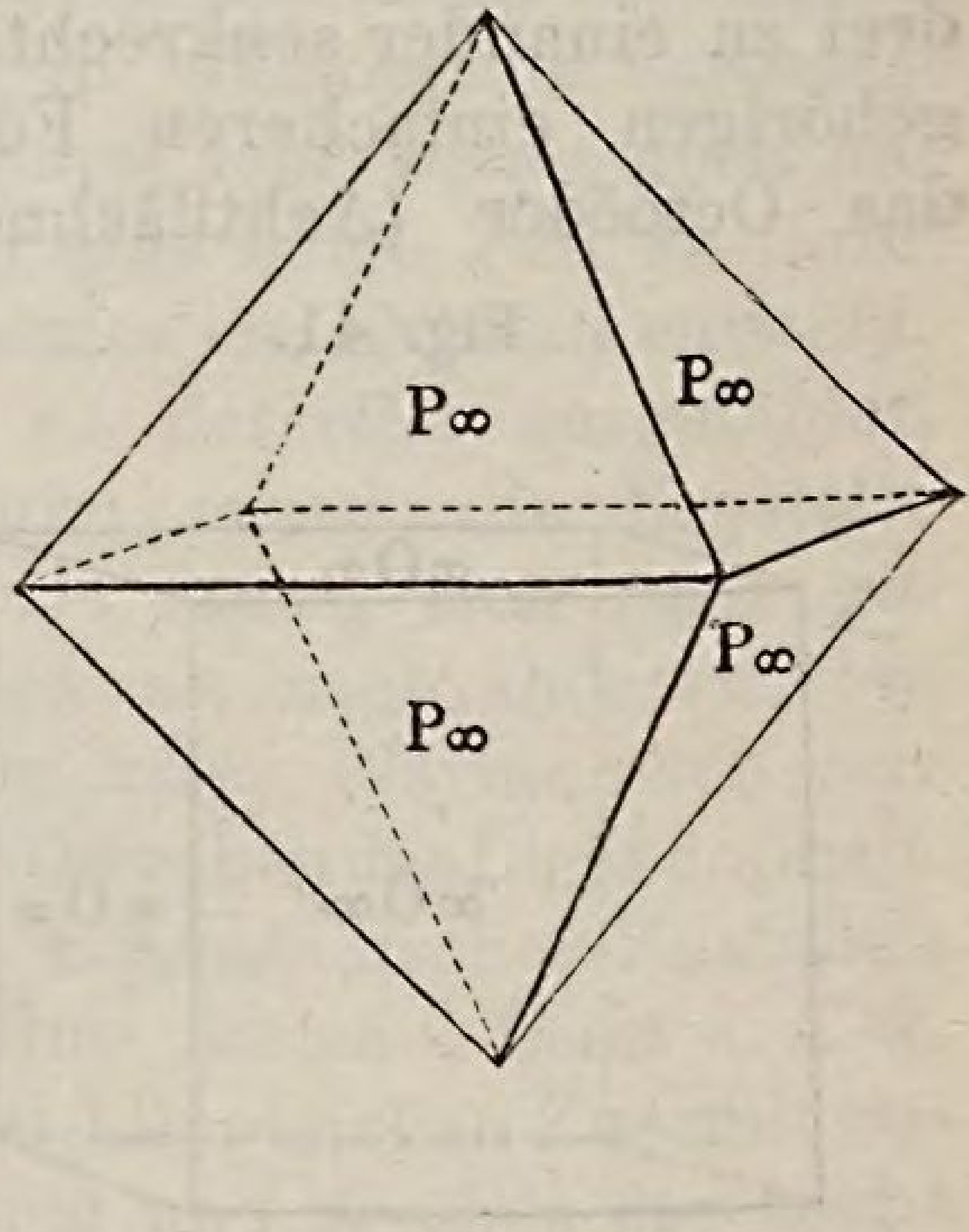


Fig. 46.



derselben Pyramiden erster Ordnung, Fig. 45, in welcher die Nebenaxen durch die Ecken gehen, und Pyramiden zweiter Ordnung, Fig. 46, bei welchen die Nebenaxen die Mitte der

Seitenkanten durchschneiden. Ebenso unterscheidet man ein quadratisches Prisma der ersten Ordnung, Fig. 47, und der

Fig. 47.

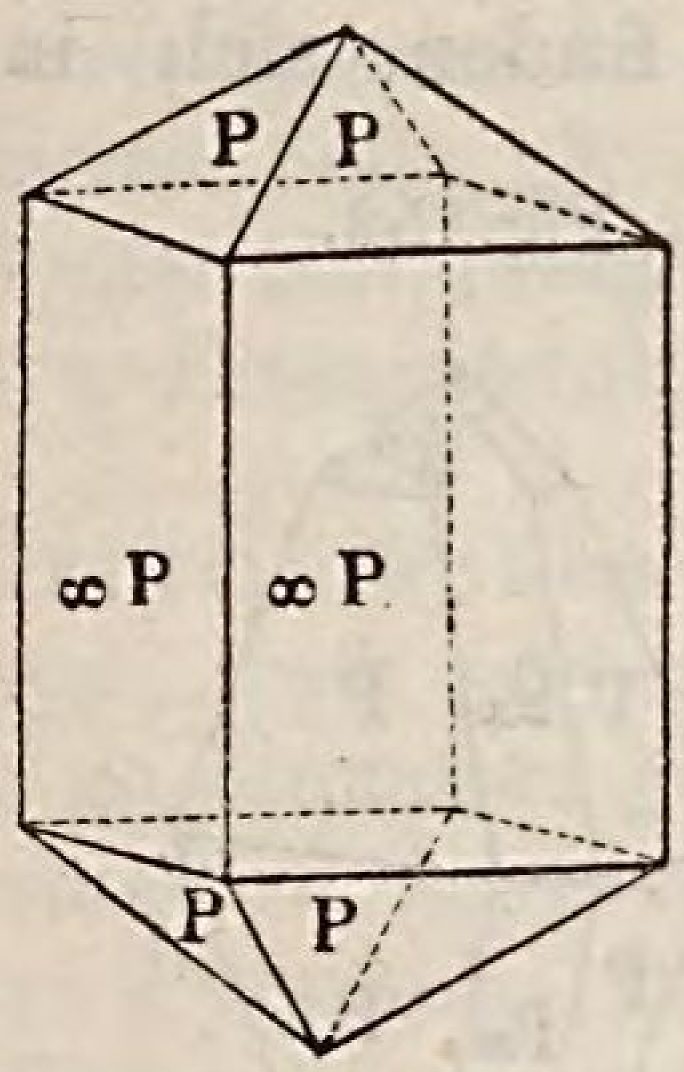
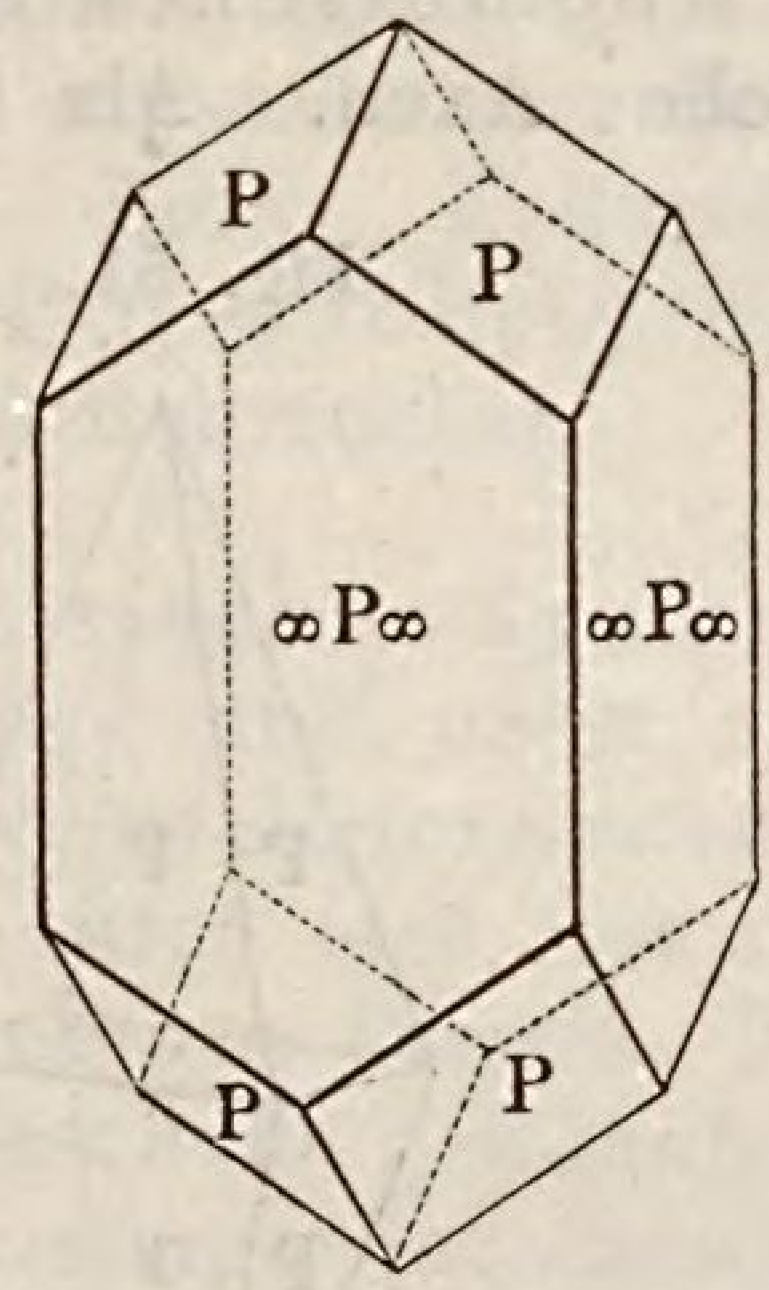


Fig. 48.



zweiten Ordnung, Fig. 48. Im quadratischen Systeme krystallisiren der Zinnstein (SnO_2), Kupferkies, Zirkon und Blutlaugensalz.

3. Hexagonales System. In demselben werden vier Axen angenommen, von denen die Hauptaxe länger oder kürzer ist als die drei Nebenaxen, welche zu ihr senkrecht stehen, unter sich gleich sind und sich unter einem Winkel von 60° schneiden. Die am häufigsten vorkommenden Gestalten dieses

Fig. 49.

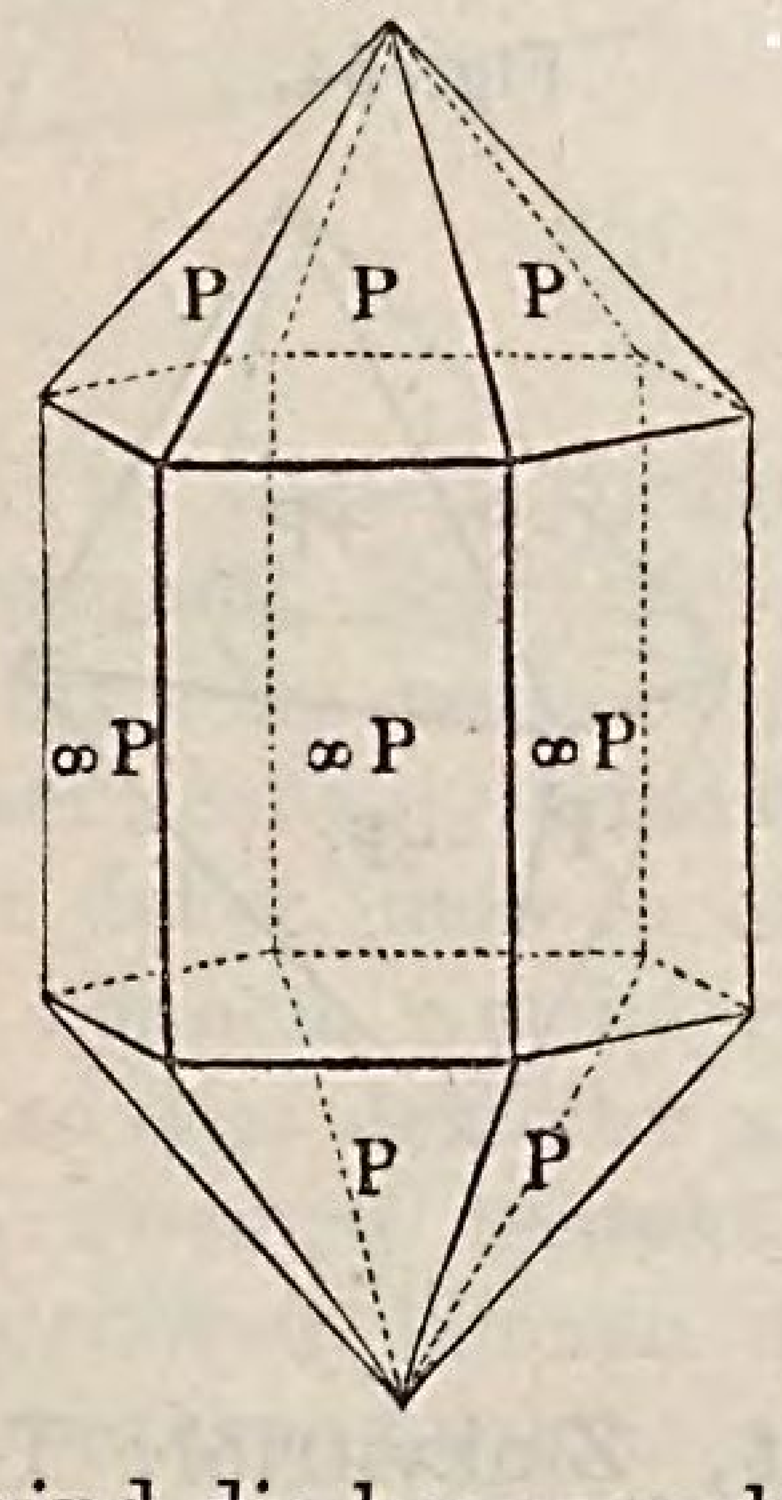
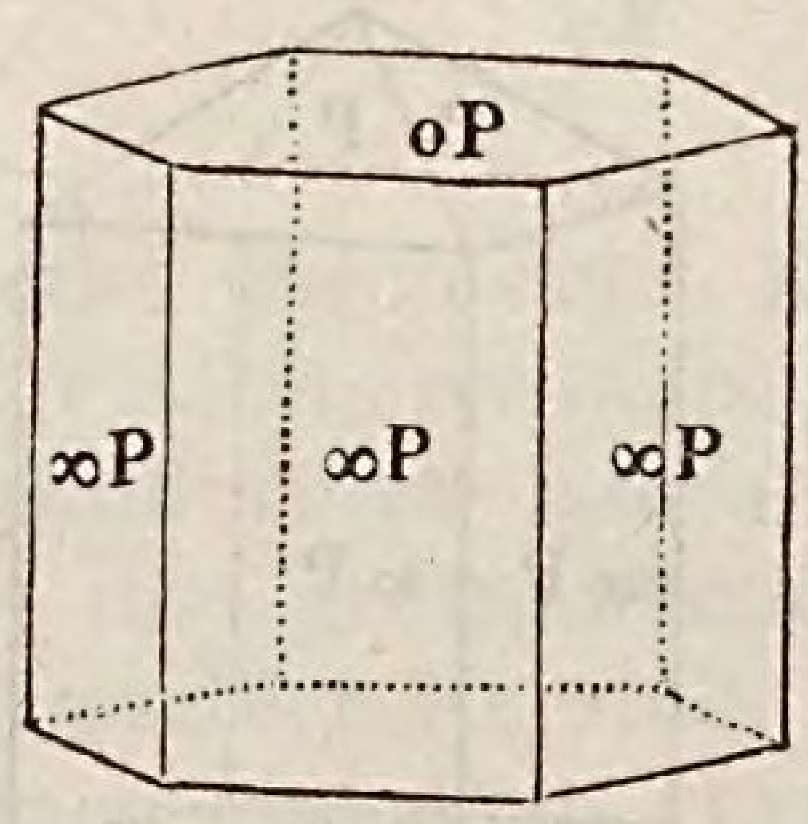


Fig. 50.



Systems sind die hexagonale Pyramide, Fig. 49, das hexagonale Prisma, Fig. 50, und das Rhomboëder, Fig. 62 (Seite 193).

Einige der wichtigeren Substanzen, welche zu diesem Systeme gehören, sind Eis (dessen hexagonale Ausbildung man

in den Schneeflocken deutlich sieht), Quarz, Corund, Kalkspath, Eisenspath, Natriumnitrat (Chilisalpeter) und Smaragd.

4. Rhombisches System. Drei zu einander senkrechte ungleiche Axen. Als Hauptformen finden sich in diesem

Fig. 51.

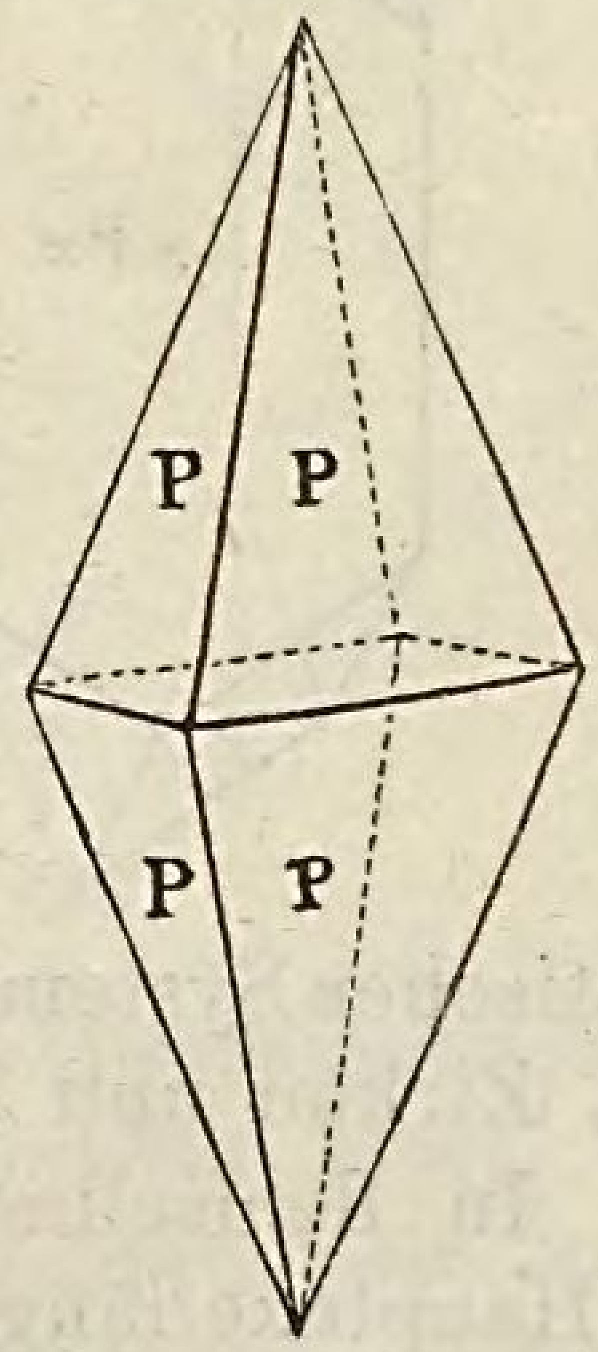
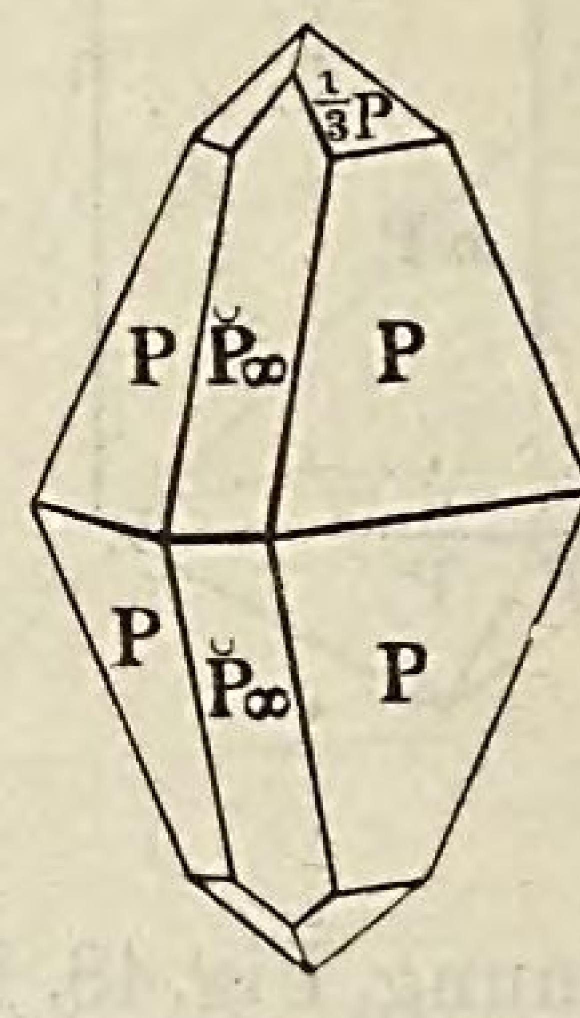


Fig. 52.



Systeme die rhombische Pyramide, Fig. 51 und 52, und das rhombische Prisma, Fig. 53. Hierher gehören der gediegene und der aus Schwefelkohlenstoff krystallisirte Schwefel,

Fig. 53.

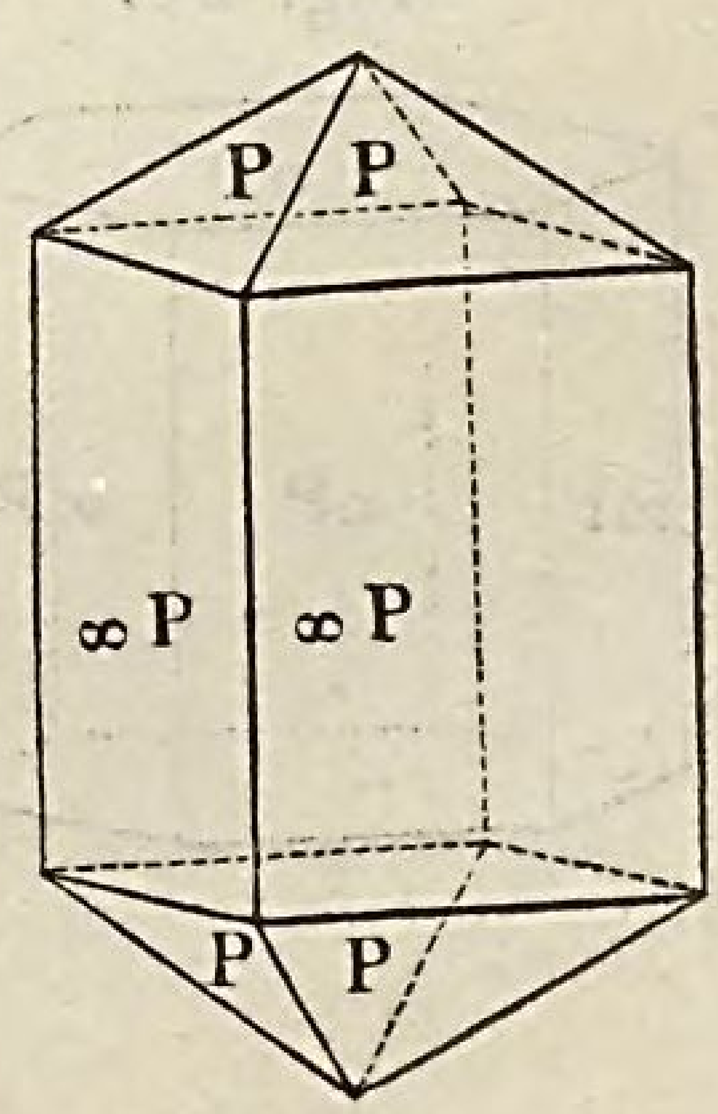
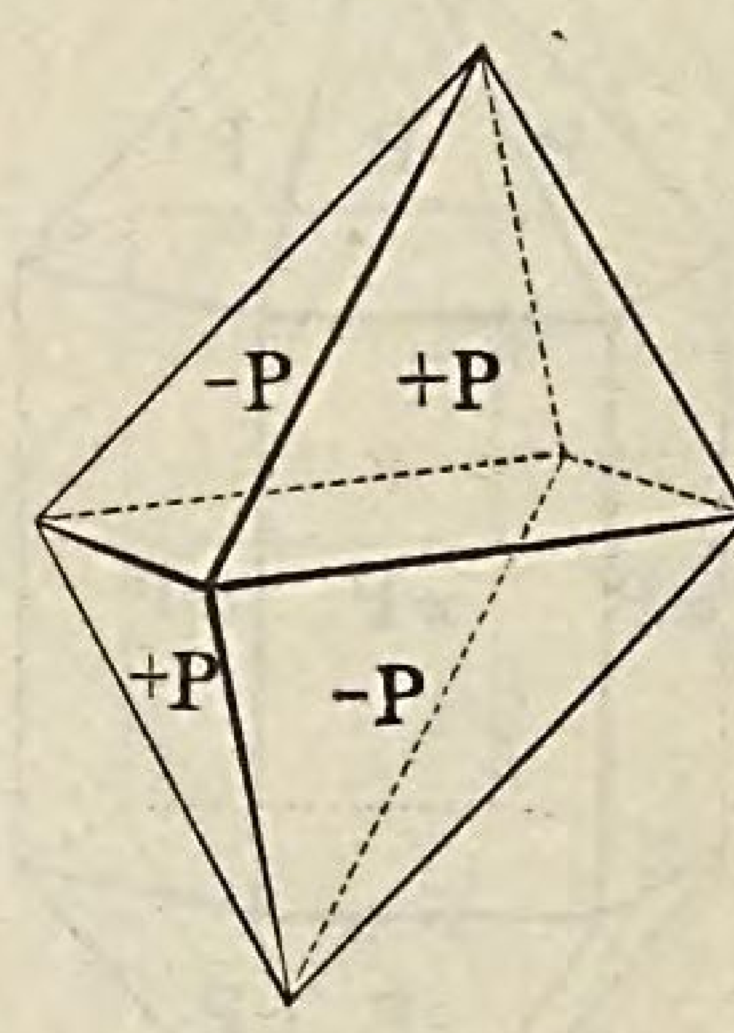


Fig. 54.



Salpeter (Kaliumnitrat), Arragonit, Zinkvitriol, Topas und Schwerspath.

5. Monoklinisches oder monosymmetrisches System. Drei ungleiche Axen, von denen zwei sich unter einem

schiefen Winkel schneiden und die dritte senkrecht auf der Ebene der beiden anderen steht. Die einfachste hierher gehörende Form ist die monoklinische Pyramide, Fig. 54. Eine grosse Anzahl Körper treten in Krystallen dieses Systems auf, z. B. durch Schmelzen und Abkühlen krystallisirter Schwefel, krystallisirte Soda (Natriumcarbonat), Borax, Kaliumchlorat, gewöhnliches Natriumphosphat ($Na_2HPO_4 + 12\,H_2O$), Glaubersalz, Gyps, Eisenvitriol, Feldspath und Rohrzucker.

6. Triklinisches oder asymmetrisches System. Die drei Axen sind von ungleicher Länge und unter schiefen Winkeln zu einander geneigt. Die Formen dieses Systems sind im Allgemeinen sehr verwickelt, sie leiten sich von der triklinischen Pyramide und dem triklinischen Prisma, Fig. 55, ab. Die Krystallform, in welcher Kupfervitriol gewöhnlich auftritt, zeigt Fig. 56, von sonst bekannteren Substanzen kry-

Fig. 55.

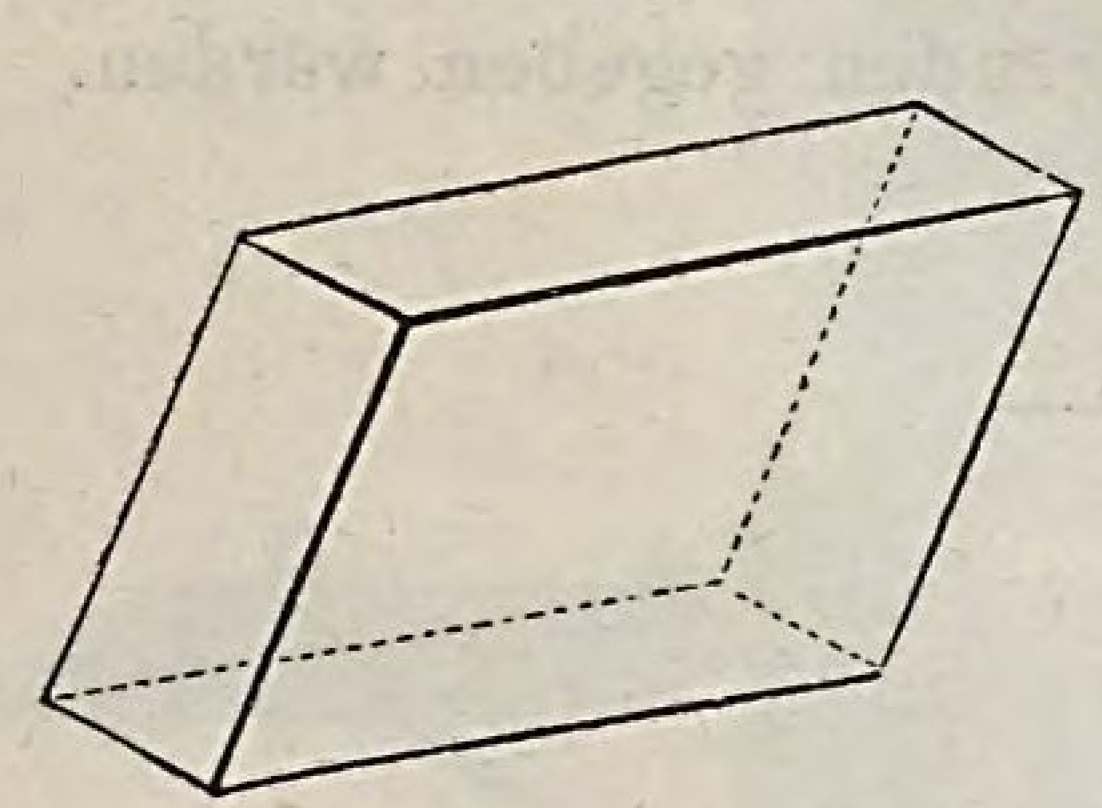
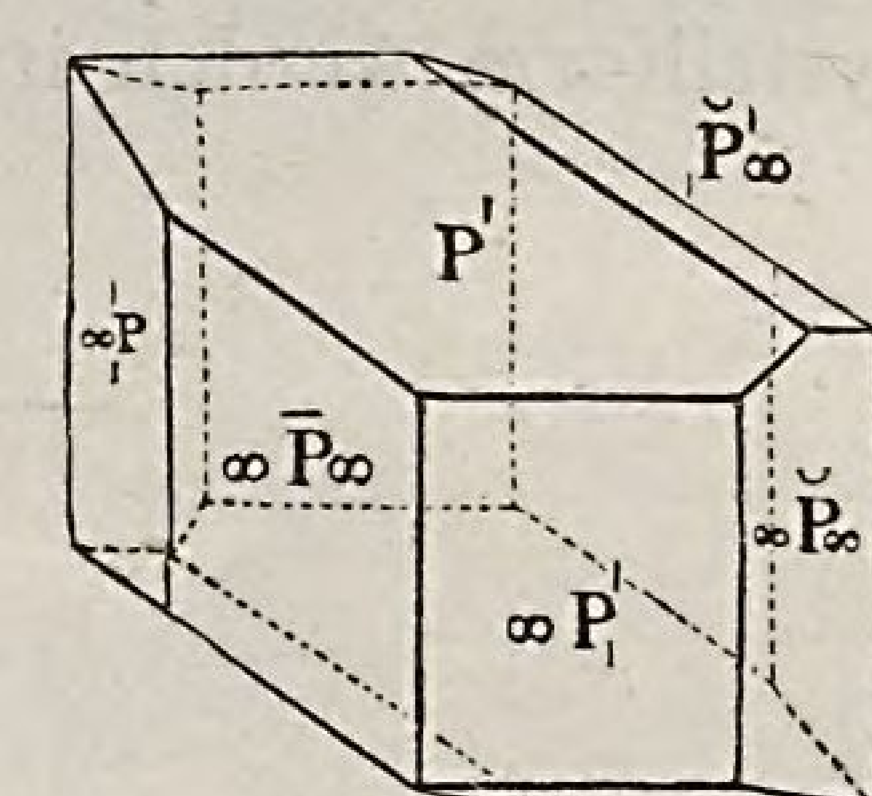


Fig. 56.



stallisiren in diesem System das rothe chromsaure Kali (Kalium-Dichromat), Natronfeldspath oder Albit, Borsäure u. s. w.

Alle bis jetzt beobachteten Krystallformen lassen sich in eines dieser sechs Systeme einreihen; ihre grosse Mannigfaltigkeit rührt daher, dass in ein und demselben Krystalle Flächen auftreten können, welche verschiedenen einfachen Formen zugehören, so dass derselbe aus einer Combination von mehreren einfachen Formen besteht. Krystalle, welche zu demselben Systeme gehören, können oft unter einander sehr verschieden aussehen, während solche aus zwei verschiedenen Systemen oft auf den ersten Blick einander sehr ähnlich erscheinen. Durch genaue Winkelmessung kann aber immer das Symmetriegesetz, durch welches die Ausbildung bedingt ist, aufgefunden und die Lage und die Beziehungen der Axen zu einander fest-

gestellt werden, und man kann durch solche Bestimmungen auch bei unvollkommen und einseitig ausgebildeten Krystallen auffinden, welchem Systeme sie zugehören und von welchen Formen desselben sie sich ableiten.

Einige Substanzen können in zwei verschiedenen Systemen krystallisiren; man nennt solche Körper dimorph; dieselben zeigen immer ausser diesem Unterschiede in der Krystallform auch Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften, wie Farbe, Härte, specifisches Gewicht u. s. w. Beispiele hiervon sind Kohlenstoff, Schwefel u. s. w.

Gewisse Verbindungen, welche eine analoge chemische Zusammensetzung haben, treten häufig in derselben Krystallform auf; man nennt solche Körper isomorph; so krystallisiren z. B. Natriumchlorid, $NaCl$, Natriumjodid, NaJ, und Natriumbromid, $NaBr$, in Würfeln; Natriumphosphat, $Na_2HPO_4 + 12H_2O$, und Natriumarsenat, $Na_2HAsO_4 + 12H_2O$, bilden gleichgestaltete monoklinische Krystalle. Weitere Beispiele für diese eigenthümliche Beziehung zwischen Zusammensetzung und Krystallform werden im Folgenden gegeben werden.

Alkalimetalle.

Kalium.	Rubidium.
Natrium.	Lithium.
Cäsium.	(Ammonium.)

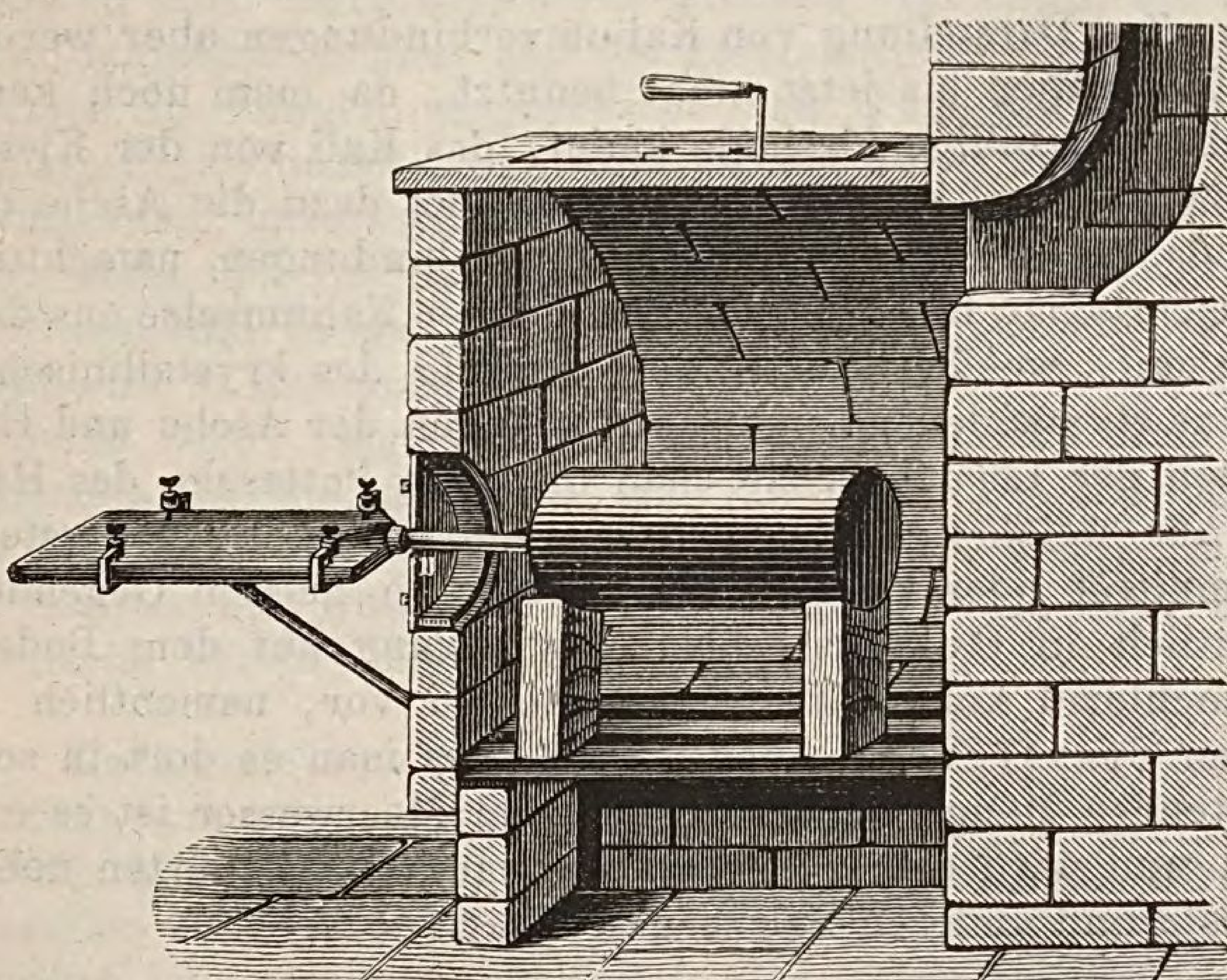
Kalium.

Atomgewicht 39,04 = K. Volumgewicht des Dampfes = 39,04.

Das Kalium wurde 1807 von Sir Humphry Davy entdeckt; er erhielt dasselbe, indem er Kaliumhydroxid (Aetzkali) durch einen kräftigen galvanischen Strom zersetzte, welches dabei in Wasserstoff, Sauerstoff und Kalium zerfällt. Vor dieser Zeit hielt man die Alkalien und die alkalischen Erden für

einfache Körper. Man stellt dieses Metall jetzt dar, indem man ein inniges Gemisch von Kaliumcarbonat und Kohle (verkohlten Weinstein) in einer Retorte von Schmiedeisen zum Glühen erhitzt, wobei Kohlenoxid und metallisches Kalium entstehen; das letztere verflüchtigt sich bei der hohen Temperatur und destillirt über. Da der Kaliumdampf an der Luft sich sogleich entzündet, so verdichtete man ihn früher in eine mit Steinöl (einem Kohlenwasserstoff) gefüllte Vorlage. Dabei vereinigt sich ein Theil des Kaliums mit Kohlenoxid zu einer eigenthümlichen, schwarzen und sehr explosiven Verbindung, von der sich um so weniger bildet, je rascher der Dampf condensirt wird. Man benutzt deshalb jetzt als Vorlage eine aus zwei Stücken dünnen Eisenblechs bestehende flache Büchse (Fig. 57),

Fig. 57.



welche, sobald sie mit dem Metall gefüllt ist, in Steinöl abgekühlt wird. Das kalte Metall wird dann herausgekratzt und zur Reinigung noch einmal, mit Steinöl befeuchtet, destillirt.

Kalium ist ein glänzend silberweisses Metall, welches das specifische Gewicht 0,875 hat; bei gewöhnlicher Temperatur ist es weicher als Wachs, aber bei 0⁰ wird es spröde. Es schmilzt bei 62,5⁰ und verflüchtigt sich etwas unter Rothglühhitze, einen grünblauen Dampf bildend. Trockner Luft aus-

gesetzt, verliert es rasch seinen Metallglanz, indem es Sauerstoff aufnimmt und sich nach und nach in weisses Oxid verwandelt. Auf Wasser schwimmt es und zersetzt dasselbe unter Bildung von Kaliumhydroxid, KOH, und Freiwerden von Wasserstoff, wobei sich so viel Wärme entwickelt, dass derselbe sich entzündet und mit schön violett gefärbter Flamme verbrennt. Diese Färbung rührt von verflüchtigtem Kalium her. Mit Chlor, Schwefel und verschiedenen anderen Nichtmetallen verbindet sich das Kalium ebenfalls direct unter Entwickelung von Licht und Wärme.

Eine Hauptquelle der Kaliumverbindungen, welche in der Natur ziemlich verbreitet, sind der Feldspath und ähnliche Silicate, welche einen Hauptbestandtheil der krystallinischen Felsarten bilden, und welche 2 bis 3 Proc. dieses Metalls enthalten. Zur Darstellung von Kaliumverbindungen aber werden diese Mineralien bis jetzt nicht benutzt, da man noch keine einfache und billige Methode kennt, das Kali von der Kieselerde zu trennen, sondern man verwendet dazu die Asche der Landpflanzen, welche reich an Kaliumverbindungen, namentlich Kaliumcarbonat, ist. Die Pflanzen nehmen Kaliumsalze aus dem Boden auf, welcher durch Verwitterung des krystallinischen Gesteins entstanden ist. Durch Auslaugen der Asche und Eindampfen der Lösung erhält man die rohe Pottasche des Handels, aus welcher man andere Kaliumverbindungen darstellt. Kaliumnitrat oder Salpeter findet sich in heissen Gegenden, namentlich in Ostindien, als Auswitterung auf dem Boden; Kaliumchlorid kommt in Steinsalzlagern vor, namentlich ist das von Stassfurt so reich daran, dass man es dort in sehr bedeutender Menge gewinnt; auch im Meerwasser ist es enthalten und wird daraus in den sogenannten Salzgärten neben Kochsalz und anderen Salzen gewonnen.

Oxide des Kaliums. Kalium verbindet sich mit Sauerstoff und bildet damit die folgenden Verbindungen:

Kaliummonoxid K_2O
Kaliumtetroxid K_2O_4.

Die letztere Verbindung entsteht, wenn Kalium bei erhöhter Temperatur oxydirt wird; das Kaliummonoxid bildet sich durch Oxydation in vollkommen trockner Luft bei ge-

wöhnlicher Temperatur und ist ein weisses Pulver, welches bei Rothgluth schmilzt und beim Erkalten zu einer grauweissen, brüchigen Masse erstarrt. Durch sehr starkes Erhitzen kann es verflüchtigt werden. Mit Wasser bildet es unter starker Erhitzung Kaliumhydroxid, dieselbe Verbindung, welche durch Einwirkung von Wasser auf Kalium entsteht:

$$K_2O + H_2O = 2KHO.$$

Kaliumhydroxid oder Aetzkali, KOH. Zur Darstellung dieser Verbindung löst man 1 Theil Kaliumcarbonat in 12 Theilen Wasser auf und kocht diese Lösung mit 1 Theil gelöschtem Kalk (Calciumhydroxid). Es entstehen unlösliches Calciumcarbonat und eine Lösung von Aetzkali. Die klar abgegossene Flüssigkeit, welche mit Säuren nicht aufbrausen darf, wird in einer Silberschale zur Trockne verdampft, sodann bis zum Schmelzen erhitzt und die geschmolzene Masse in Metallformen in Stangen ausgegossen. Das feste Aetzkali ist eine weisse krystallinische Substanz, welche sich bei sehr hoher Temperatur unzersetzt verflüchtigt. Es ist in Wasser sehr löslich, zieht, der Luft ausgesetzt, sehr begierig Feuchtigkeit an, zerfliesst und verwandelt sich dann unter Aufnahme von Kohlendioxid in Kaliumcarbonat. Die Lösung, welche Kalilauge genannt wird, reagirt sehr stark alkalisch, hat einen scharf ätzenden Geschmack und zerstört die Haut. Das Aetzkali wird in der Chirurgie als Aetzmittel angewandt; ferner findet es in Künsten und Gewerben (Seifensiederei) und im Laboratorium vielfache Verwendung.

Kaliumnitrat oder Salpeter, KNO_3. Dieses Salz kommt, wie schon erwähnt, natürlich vor und wird in bedeutender Menge aus Ostindien nach Europa gebracht; man stellt dasselbe auch künstlich dar durch einen Process, welcher dem ähnlich ist, durch welchen es in der Natur erzeugt wird, indem man stickstoffhaltige organische Stoffe, namentlich thierische Abfälle, mit Holzasche und Kalk mischt und dieses Gemisch in Haufen der Luft aussetzt, wodurch sich nach und nach durch langsame Oxydation des Stickstoffs salpetersaure Salze bilden. Den indischen Rohsalpeter sowohl, als den in den sogenannten Salpeterplantagen erzeugten reinigt man, indem man mit Wasser auslaugt, die Lösung mit Kaliumcarbonat versetzt, um Calcium- und Magnesiumsalze, welche stets darin enthalten sind, zu entfernen; durch Abdampfen wird die

Lösung concentrirt und beim Erkalten scheidet sich der Salpeter in grossen, dem rhombischen Systeme angehörigen Krystallen aus, welche kein Krystallisationswasser enthalten. Dieselben enthalten gewöhnlich noch Kaliumchlorid und andere Salze; um sie zu reinigen, löst man sie in heissem Wasser auf und rührt die concentrirte Lösung beim Erkalten um, wobei sich das Salz als krystallinisches Pulver oder Salpetermehl ausscheidet. Neuerdings werden grosse Mengen von Salpeter auch aus Chilisalpeter (Natriumnitrat) gewonnen (s. S. 186).

1 Theil Salpeter löst sich in ungefähr 4 Theilen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und in weniger als der Hälfte seines Gewichtes kochenden Wassers. Salpeter enthält beinahe die Hälfte seines Gewichtes Sauerstoff und giebt denselben leicht beim Erhitzen mit Kohle und anderen brennbaren Körpern ab, wobei Verpuffung eintritt. Hierauf beruht die Anwendung des Salpeters zur Fabrikation von Schiesspulver und zur Feuerwerkerei.

Schiesspulver ist ein inniges Gemisch von Salpeter, Holzkohle und Schwefel; die Zersetzung, welche beim Entzünden desselben eintritt, ist im Allgemeinen die, dass der Sauerstoff des Salpeters sich mit dem Kohlenstoff zu Kohlenoxid und Kohlendioxid verbindet, wobei Stickstoff frei wird, und der Schwefel sich mit Sauerstoff und Kalium vereinigt; Schiesspulver enthält den zur Verbrennung nöthigen Sauerstoff in sich und brennt daher auch unter Abschluss der Luft; die heftige explosive Wirkung desselben beruht auf der durch die schnelle Verbrennung erzeugten heftigen Gasentwickelung; die Gase dehnen sich durch die Verbrennungswärme dabei noch bedeutend aus und durch dieses plötzliche Freiwerden eines beträchtlichen Gasvolums entsteht eine Explosion. Die besseren Sorten Schiesspulver enthalten ungefähr 2 Molecüle Salpeter auf 1 Atom Schwefel und 3 Atome Kohlenstoff; dieses Verhältniss hat sich durch längere Erfahrung als das beste herausgestellt; die bei der Verbrennung stattfindende Zersetzung kann jedoch nicht durch eine einfache Gleichung wiedergegeben werden und ist viel verwickelter als die oben angeführte, welche nur den Hauptvorgang beschrieb. Der Verbrennungsrückstand besteht hauptsächlich aus Kaliumsulfat und Kaliumcarbonat, Kaliumthiosulfat, Kaliumsulfid u. s. w., und die Verbrennungsgase enthalten neben Stickstoff, Kohlendioxid und Kohlenoxid auch freien Wasserstoff und Schwefelwasserstoff, da die Holzkohle immer noch etwas Wasserstoff

enthält. Die folgende Tabelle giebt die Zusammensetzung einiger Sorten von Schiesspulver:

	Jagd-pulver	Büchsen-pulver	Musketen-pulver	Kanonen-pulver
Salpeter	79	74	75	74
Kohle	11	16	15	13
Schwefel	10	10	10	13
	100	100	100	100

Kaliumcarbonat, K_2CO_3. Dieses Salz, welches unter dem Namen Potasche bekannt ist, wird im Grossen in Russland und Amerika dargestellt. Holzasche wird mit Wasser ausgelaugt, die Lauge zur Trockne verdampft und der Rückstand als rohe Potasche in den Handel gebracht; dieselbe enthält noch andere Salze, namentlich Kaliumchlorid und Kaliumsulfat; man stellt daraus die gereinigte Potasche dar, indem man das Rohproduct mit wenig Wasser behandelt, wobei sich vorzugsweise das sehr lösliche Kaliumcarbonat löst und die Beimischungen zurückbleiben. Durch Eindampfen der klaren Lösung erhält man dann ein reineres Product. Die Landpflanzen enthalten Kaliumsalze organischer Säuren, namentlich sind die Blätter und kleineren Zweige reich daran; die Stämme und grösseren Aeste enthalten weniger. Beim Verbrennen werden die organischen Säuren zerstört und Kaliumcarbonat gebildet. Um dieses Salz vollkommen rein zu erhalten, verkohlt man reinen Weinstein (ein saures Kaliumsalz der Weinsäure), zieht die Masse mit Wasser aus und verdampft die filtrirte Lösung. Potasche wird auch jetzt im Grossen aus Kaliumchlorid gewonnen, wobei man gerade so verfährt, wie bei der Darstellung von Soda aus Kochsalz. Kaliumcarbonat ist ein weisses, krystallinisches Pulver, welches sehr löslich in Wasser ist und deshalb an feuchter Luft zerfliesst; die Lösung hat einen ätzenden Geschmack und reagirt stark alkalisch; dieselbe absorbirt Kohlendioxid reichlich und beim Verdampfen erhält man saures Kaliumcarbonat, $KHCO_3$, welches grosse

Krystalle bildet, welche ziemlich löslich in Wasser sind und neutral reagiren; dieses Salz, gewöhnlich doppelt-kohlensaures Kali genannt, bildet sich zufolge der nachstehenden Gleichung:

$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2KHCO_3.$$

Kaliumchlorid, KCl. Das Vorkommen und die Gewinnung dieses Salzes wurde schon oben erwähnt; dasselbe krystallisirt in Würfeln wie das Kochsalz und wird zur fabrikmässigen Darstellung anderer Kaliumverbindungen vielfach verwendet.

Kaliumchlorat, $KClO_3$. Diese Verbindung, deren Bildung unter Chlorsäure beschrieben wurde, wird fabrikmässig auf die Art gewonnen, dass man Kalkmilch unter Erwärmen mit Chlor sättigt und das gebildete Calciumchlorat mit Kaliumchlorid zersetzt:

$$Ca(ClO_3)_2 + 2KCl = CaCl_2 + 2KClO_3.$$

Beim Erkalten scheidet sich das schwer lösliche Kaliumchlorat in tafelförmigen Krystallen des monoklinischen Systems ab; dasselbe verpufft mit brennbaren Körpern noch heftiger als Salpeter; ein Gemisch von Kaliumchlorat und Schwefel detonirt heftig, wenn man mit dem Hammer darauf schlägt; das Salz findet deshalb vielfache Anwendung in der Feuerwerkerei, zur Darstellung von Zündhölzern und dergleichen Waaren und wird in der Kattundruckerei als oxydirendes Mittel verwendet.

Kaliumjodid, KJ. Bereitet man durch Auflösen von Jod in Kalilauge und Glühen des trocknen Verdampfungsrückstandes. Es ist sehr löslich in Wasser und krystallisirt aus dieser Lösung in Würfeln, ist also isomorph mit Kaliumchlorid; es findet in der Photographie und als wichtiges Arzneimittel Verwendung.

Mit Schwefel bildet Kalium verschiedene Verbindungen, die am besten bekannten sind K_2S, K_2S_2, K_2S_3 und K_2S_5. Das Kaliummonosulfid erhält man durch Glühen von Kaliumsulfat mit Kohle. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Kalilauge bis zur Sättigung erhält man Kaliumhydrosulfid, KHS, eine Verbindung, welche in farblosen Krystallen auftritt und mit Aetzkali sich zu Kaliummonosulfid und Wasser umsetzt:

$$KHS + KHO = K_2S + H_2O.$$

Beide Verbindungen entwickeln mit Säuren Schwefelwasserstoff; dasselbe thun auch die Polysulfide unter Abscheidung

von Schwefel, welcher sich dabei als äusserst feines, weissliches Pulver, Schwefelmilch genannt, abscheidet:

$$K_2S_5 + 2HCl = H_2S + 2KCl + 4S.$$

Kaliumsulfat, K_2SO_4, ist ein Bestandtheil der Pflanzenaschen, besonders der Seepflanzen; es ist ziemlich schwer löslich in Wasser und bildet harte, rhombische Krystalle. Das Kaliumhydrosulfat, $KHSO_4$, wird als Nebenproduct bei Darstellung der Salpetersäure erhalten.

Kennzeichen der Kaliumverbindungen. Das beste Erkennungsmittel für dieselben ist die violette Färbung, welche sie der nicht leuchtenden Gasflamme mittheilen, wenn sie darin verflüchtigt werden; das Spectrum dieser Flamme (siehe Abschnitt Spectralanalyse) besteht nämlich aus zwei hellen Linien, eine im rothen, die andere im violetten Ende des Spectrums. Fast alle Kaliumsalze sind in Wasser löslich; die schwerer löslichen benutzt man, um die Verbindungen dieses Metalls aufzufinden und von anderen Körpern zu trennen.

Setzt man zu einer nicht zu verdünnten Lösung eines Kaliumsalzes Perchlorsäure oder ein lösliches Perchlorat, so bildet sich ein krystallinischer Niederschlag von Kaliumperchlorat; Weinsäure erzeugt einen ähnlichen Niederschlag, indem sich schwer löslicher Weinstein als krystallinisches Pulver ausscheidet. Kalium-Platinchlorid, $2KCl + PtCl_4$, fällt in kleinen, gelben, würfelförmigen Krystallen nieder, wenn man eine Lösung von Platinchlorid mit der eines Kaliumsalzes mischt; die Abscheidung erfolgt schneller auf Zusatz von Weingeist, in welchem diese Verbindung unlöslich ist.

Natrium.

Atomgewicht 22,99 = Na.

Dieses Metall wurde von Sir Humphry Davy unmittelbar nach Auffindung des Kaliums entdeckt, durch Zersetzung von Aetznatron mit dem galvanischen Strom. Im Grossen wird dasselbe ähnlich wie Kalium durch Reduction von Natriumcarbonat mit Kohle dargestellt; da sich dabei keine explosive Verbindung bildet, so ist die Gewinnung viel leichter und ungefährlicher. Natrium ist ein silberweisses, bei gewöhnlicher

Temperatur weiches Metall, welches das specifische Gewicht 0,97 hat, bei 95,6^0 schmilzt und bei einer der Rothgluth nahe liegenden Temperatur sich als farbloser Dampf verflüchtigt. An der Luft oxydirt es sich rasch; auf Wasser geworfen schwimmt es umher, schmilzt und zersetzt dasselbe unter Bildung von Aetznatron und Freiwerden von Wasserstoff. Die Zersetzung ist weniger heftig als mit Kalium, und der Wasserstoff entzündet sich nur, wenn das Wasser warm ist, oder wenn man dasselbe mit Stärkekleister verdickt, wodurch die geschmolzene Metallkugel, auf einer Seite festgehalten, sich stärker erhitzt. Das Natrium findet Anwendung zur Darstellung anderer Metalle, namentlich Magnesium und Aluminium, und als kräftiges Reductionsmittel im Laboratorium. Natriumverbindungen sind in der Natur sehr allgemein verbreitet; durch Spectralanalyse kann man die Gegenwart derselben in jedem Stäubchen nachweisen. Natrium ist ein Hauptbestandtheil der krystallinischen Gesteine. Mit Chlor verbunden bildet es das Kochsalz, welches in bedeutender Menge im Seewasser und in Steinsalzlagern auftritt.

Oxide des Natriums. Wenn Natrium bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen trockner Luft ausgesetzt wird, so verwandelt es sich in ein weisses Pulver von Natriummonoxid, Na_2O, welches dem Kaliummonoxid sehr ähnlich ist und mit Wasser unter Erhitzung Natriumhydroxid, $NaHO$, bildet; dasselbe kann durch Erhitzen nicht wieder in Wasser und Natriumoxid zerlegt werden; erhitzt man es aber mit Natrium, so wird Wasserstoff frei, und es entsteht Natriummonoxid:

$$NaHO + Na = Na_2O + H.$$

Natriumdioxid, Na_2O_2, entsteht, wenn Natrium in trocknem Sauerstoff erhitzt wird, wobei es mit gelber Flamme verbrennt. Es ist ein gelbliches Pulver, dessen wässerige Lösung sich rasch in Sauerstoff und Natriumhydroxid zersetzt.

Natriumhydroxid oder Aetznatron, $NaHO$, wird im Grossen ähnlich wie Aetzkali gewonnen, indem man Natriumcarbonat in wässeriger Lösung mit gelöschtem Kalk kocht:

$$Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2\,NaOH.$$

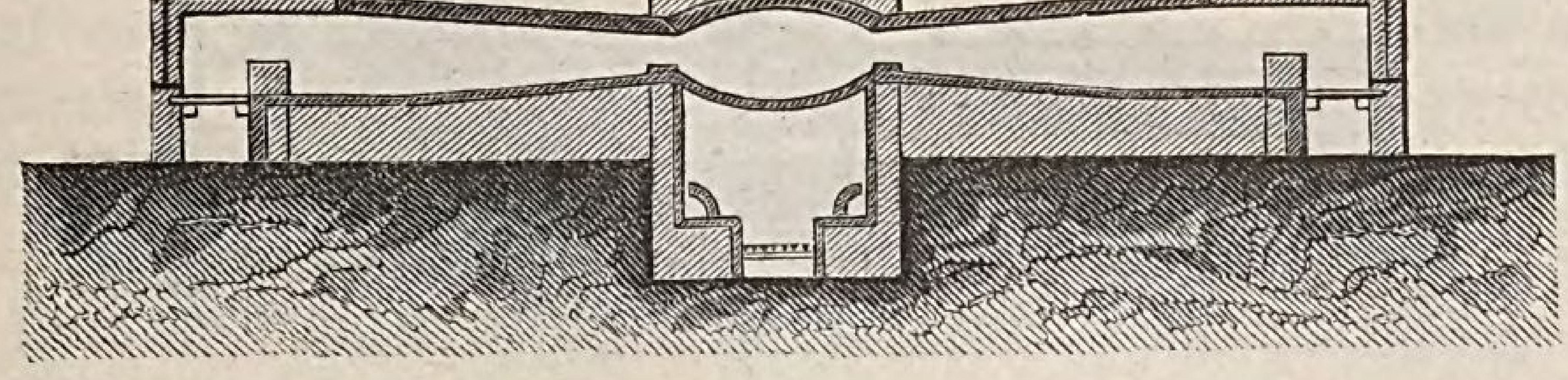
Durch Eindampfen der Lösung, der Natronlauge, und Schmelzen des trocknen Rückstandes erhält man das Aetznatron

als weisse krystallinische Masse, welche an der Luft rasch Wasser und Kohlensäure anzieht. Es schmilzt unter Rothglühhitze und verflüchtigt sich erst bei höherer Temperatur als Aetzkali, welchem es sonst sehr ähnlich ist. Das Aetznatron findet seine Hauptverwendung in der Seifensiederei.

Natriumchlorid, NaCl. Kochsalz ist die wichtigste Verbindung des Natriums und dient zur Darstellung von fast allen übrigen. In der Natur kommt es sehr verbreitet vor und findet sich als Steinsalz in mächtigen Lagern in Friedrichshall, Stassfurth, Hall in Tirol, Wielictzka in Galizien, Chesire in England, Spanien u. s. w. Das Seewasser enthält ungefähr 3 Procent Kochsalz; man gewinnt es daraus durch freiwilliges Verdampfen in abgedämmten Plätzen, die Salzgärten genannt werden; ebenso aus Salzsoolen oder Quellen, welche aus Steinsalzlagern kommen. Aus wässeriger Lösung setzt es sich bei langsamem Verdampfen in Würfeln ab; das Steinsalz findet sich häufig in sehr reinen durchsichtigen Massen, welche sich leicht in der Richtung der Würfelflächen spalten lassen. 1 Theil Kochsalz löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 2,8 Theilen Wasser; kochendes Wasser nimmt nur wenig mehr auf.

Natriumcarbonat, Na_2CO_3, wird fabrikmässig in sehr grossem Maassstabe dargestellt und in der Glasfabrikation, der Seifensiederei, zum Bleichen u. s. w. verbraucht. Früher gewann man dieses Salz aus der Asche von Seepflanzen, gerade wie noch jetzt die Potasche aus der Asche von Landpflanzen erhalten wird; gegenwärtig stellt man es aus dem Kochsalz dar, welches durch eine Reihe von chemischen Vorgängen in Natriumcarbonat übergeführt wird. Das Kochsalz wird zuerst mit Schwefelsäure in einem Ofen erhitzt, wodurch es in Na-

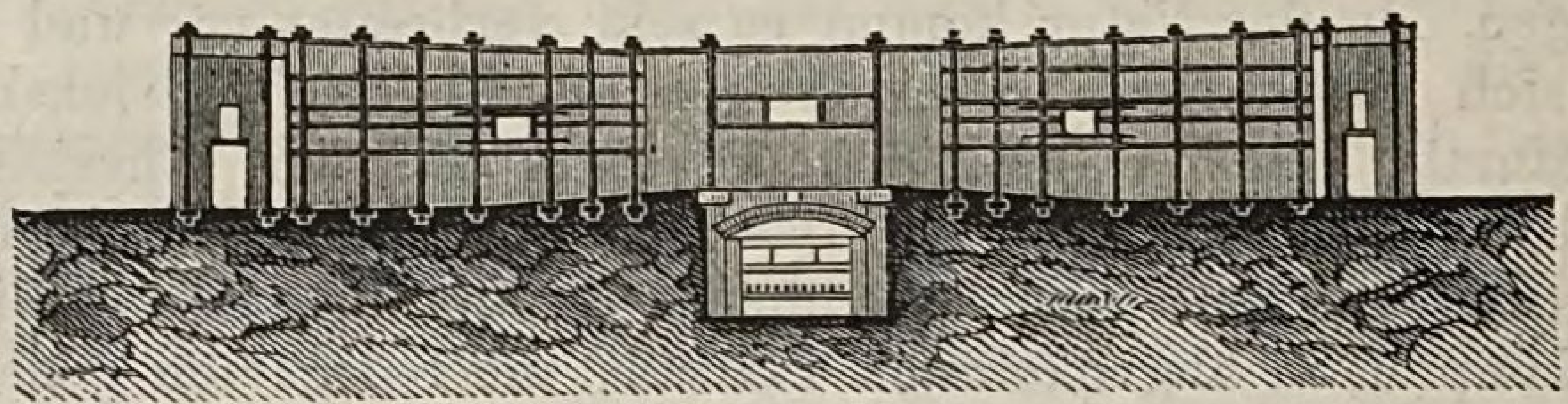
Fig. 58.



triumsulfat oder Glaubersalz verwandelt wird. Fig. 58 giebt den Durchschnitt und Fig. 59 (a. f. S.) die Aussenseite eines

solchen Ofens. In der Mitte über der Feuerung befindet sich eine grosse bedeckte, eiserne Pfanne; an dieselbe schliesst sich an jeder Seite ein Röstofen an. Das Kochsalz wird zuerst in die Pfanne gebracht, die erforderliche Menge Schwefelsäure hinzugesetzt und erhitzt; die entweichende Salzsäure geht mit den Verbrennungsgasen in einen Rauchfang, welcher dieselben in

Fig. 59.



hohe gemauerte thurmähnliche Cylinder leitet, die mit Coaks oder Ziegelsteinen gefüllt sind, über welche Wasser läuft, das die Salzsäure absorbirt, während Rauch und Gase durch einen hohen Schornstein abgeleitet werden. Sobald die Masse in der Pfanne fest wird, bringt man dieselbe in die Röstöfen, durch welche die Flamme schlägt und wo die Zersetzung zu Ende geführt wird. Das Sulfat wird sodann herausgescharrt, mit seinem gleichen Gewichte Kalkstein und dreiviertel Steinkohle gemischt in dem Sodaofen (Fig. 60 u. 61) zum Schmelzen erhitzt.

Fig. 60.

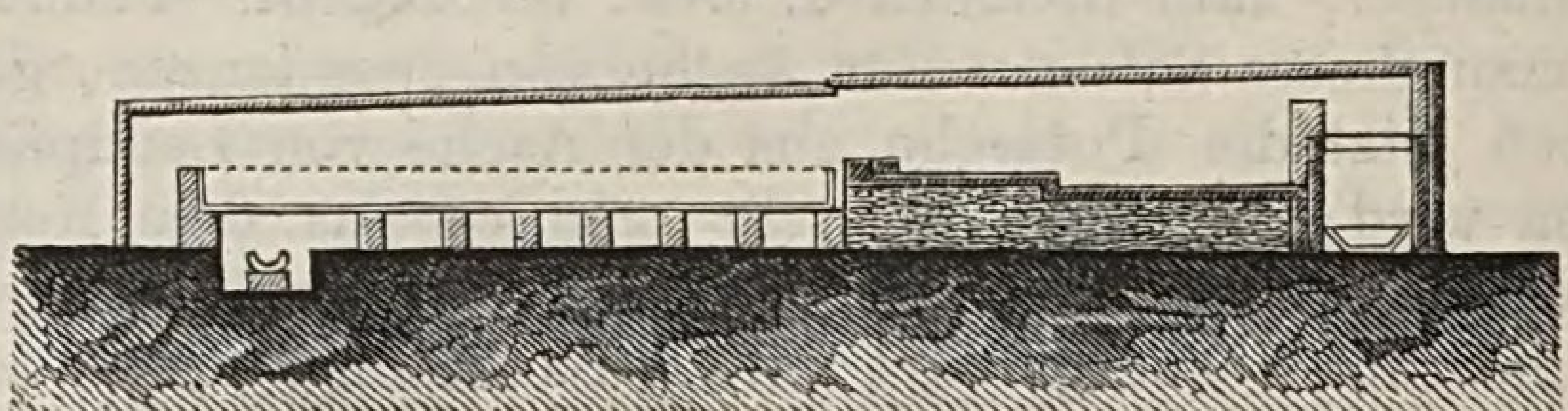
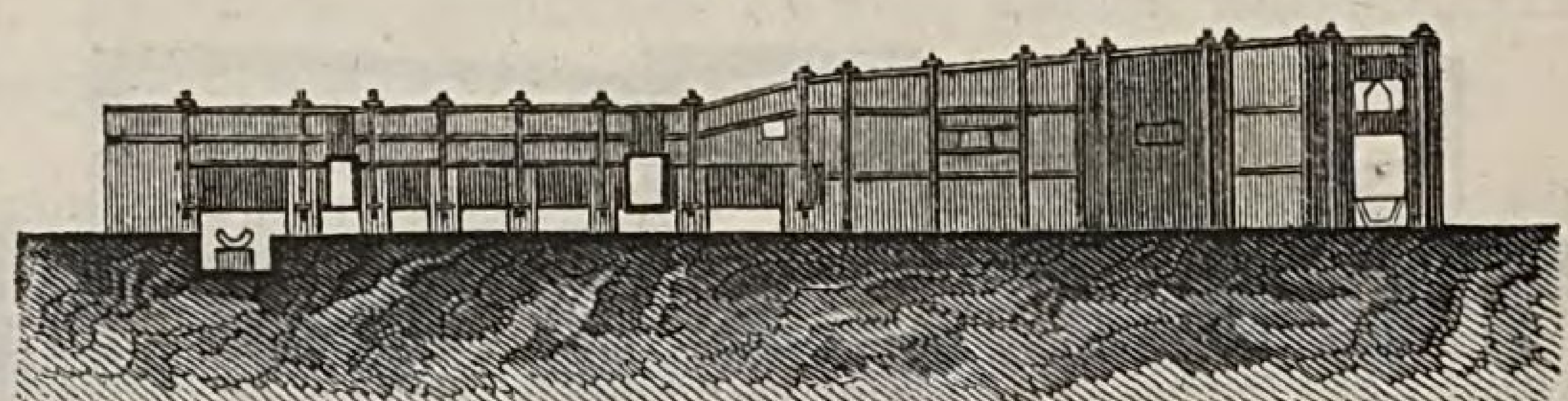


Fig. 61.



Die geschmolzene dunkle Masse wird rohe Soda genannt. Die chemischen Veränderungen, welche im Sodaofen vor sich gehen,

bestehen darin, dass zuerst die Kohle das Sulfat zu Natriumsulfid reducirt:

$$Na_2SO_4 + 4C = Na_2S + 4CO.$$

Mit Calciumcarbonat erhitzt, verwandelt sich das Natriumsulfid in Natriumcarbonat:

$$Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS.$$

Die rohe Soda wird ausgelaugt, wobei Natriumcarbonat in Lösung geht und unlösliches Calciumsulfid, überschüssiger Kalk, Kohle und Asche zurückbleiben; die Lauge wird sodann eingedampft; zum Erwärmen derselben benutzt man die erhitzte Luft des Sodaofens, welche sonst nutzlos entweichen würde, indem man sie über die Pfanne leitet, welche die Sodalösung enthält, und welche in Fig. 60 durch die punktirte Linie angedeutet ist. Wenn die Lösung eine gewisse Concentration erreicht hat, fängt das Natriumcarbonat an sich auszuscheiden; es wird herausgeschöpft, trocknen lassen und nochmals im Ofen erhitzt und kommt als calcinirte Soda in den Handel. Dieselbe enthält je nach Reinheit 82 bis 95 Proc. Na_2CO_3, dabei etwas Aetznatron und einige Procente Natriumsulfid, Glaubersalz und Kochsalz. In Grossbritannien werden jährlich über 600000 Tonnen (à 1056 kg) Kochsalz in den Sodafabriken verbraucht, welche eine etwa gleiche Menge calcinirter Soda fabriciren.

Neuerdings wird eine sehr reine Soda nach einem anderen Verfahren gewonnen, welches ausserdem den Vortheil hat, dass keine schwefelhaltigen Rückstände erhalten werden. Dasselbe besteht darin, dass man eine Kochsalzlösung mit Ammoniak sättigt und dann Kohlendioxid unter Druck einleitet, wodurch sich schwer lösliches, saures Natriumcarbonat ausscheidet, während Salmiak in Lösung bleibt. Das erstere Salz wird dann durch Erhitzen in Soda und Kohlendioxid zerlegt und letzteres wieder wie oben verwendet. Aus dem Salmiak gewinnt man wieder Ammoniak durch Erhitzen mit Kalk oder Magnesia; wendet man letztere an, so erhält man Magnesiumchlorid, welches durch erhitzten Wasserdampf in Salzsäure und Magnesia zerlegt wird.

Löst man Soda in warmem Wasser bis zur Sättigung auf, so scheiden sich beim Erkalten grosse durchsichtige Krystalle aus, welche die Formel $Na_2CO_3 + 10H_2O$ haben und unter dem Namen krystallisirte Soda bekannt sind. Natrium-

carbonat kommt auch in der Natur vor, als Auswitterung des Bodens, in Ungarn und in den Natronseen in Aegypten.

Saures Natriumcarbonat, $NaHCO_3$, wird erhalten, wenn man über krystallisirte Soda einen Strom von Kohlendioxid leitet. Es ist ein weisses krystallinisches Pulver, welches sich beim Erhitzen in Natriumcarbonat, Wasser und Kohlendioxid zersetzt. Es findet unter dem Namen doppeltkohlensaures Natron vielfache Verwendung in der Medicin und zur Bereitung moussirender Getränke.

Natrium-Kaliumcarbonat, $KNaCO_3 + 6H_2O$, scheidet sich aus einer Lösung, die gleiche Molecüle der zwei Carbonate enthält, in grossen monoklinen Krystallen aus.

Natriumnitrat, $NaNO_3$, findet sich in mächtigen Lagern in Süd-Peru und Bolivia und wird in grosser Menge unter dem Namen Chilisalpeter in Europa eingeführt. Man verwendet dasselbe als Düngemittel und zur Darstellung von Salpetersäure und Kalisalpeter. Zum letzteren Zweck mischt man eine concentrirte heisse Lösung mit einer heiss gesättigten von Kaliumchlorid; beim Erkalten rührt man um, wobei Salpetermehl ausfällt und Kochsalz in Lösung bleibt.

Natriumsulfat, Na_2SO_4, kommt im Handel unter dem Namen Glaubersalz in grossen wasserhaltigen Krystallen vor, $Na_2SO_4 + 10H_2O$, die der Luft ausgesetzt verwittern, d. h. unter Abgabe von Wasser in ein weisses Pulver zerfallen. Natriumsulfat findet sich in vielen Mineralquellen, im Meerwasser und in Salzsoolen. Das krystallisirte Salz wird als Arzneimittel verwendet; das wasserfreie, wie es beim Sodaprocesse gewonnen wird, benutzt man in der Glasfabrikation.

Die Natriumsalze der unterschwefligen Säure und die der Phosphorsäure wurden schon früher erwähnt.

Natriumborat. Die Borsäure bildet mit Natrium verschiedene Salze; das wichtigste derselben ist der Borax, welcher früher unter dem Namen Tinkal aus Tibet, wo er als Mineral vorkommt, nach Europa gebracht wurde. Man stellt jetzt den Borax aus Borsäure und Soda dar; er krystallisirt in wasserhaltigen Krystallen, $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$. Die Krystalle schmelzen beim Erhitzen unter starkem Aufblähen und geben in der Glühhitze eine glasartige Masse von geschmolzenem Borax, $Na_2B_4O_7$, welcher zu Löthrohrversuchen, beim Löthen der Metalle und als Flussmittel bei Schmelzoperationen verwendet wird, indem das Salz wie das Bortrioxid

die Eigenschaft hat, viele Metalloxide beim Schmelzen aufzulösen.

Natriumsilicat. Durch Zusammenschmelzen von Soda mit Kieselerde (Sand) erhält man eine glasartige Masse, welche in Wasser sich beim Kochen löst. Diese Lösung findet unter dem Namen Wasserglas Verwendung, um Holz, Leinwand etc. unverbrennlich zu machen und gegen die Einflüsse des Wetters zu schützen.

Kennzeichen der Natriumverbindungen. Alle Natriumsalze sind in Wasser leicht löslich, mit Ausnahme des der Antimonsäure, welches nur sehr wenig löslich ist. Die Gegenwart einer Natriumverbindung weist man dadurch nach, dass man dieselbe in der farblosen Gasflamme erhitzt, welche sich dabei intensiv gelb färbt und deren Spectrum aus einer einzigen hellen gelben Linie besteht.

Cäsium und Rubidium.

Diese zwei Metalle, welche vermittelst der Sprectralanalyse 1860 von Bunsen und Kirchhoff entdeckt wurden, haben in allen ihren Verbindungen eine so grosse Aehnlichkeit mit denen des Kaliums, dass sie früher gar nicht davon unterschieden worden sind. Dieselben sind in der Natur ziemlich verbreitet, aber immer nur in geringer Menge vorhanden. Zuerst wurden sie in der Mutterlauge der Dürkheimer Saline aufgefunden, später aber in vielen anderen Quellen, in mehreren Mineralien, wie im Lepidolith und Triphylin und in Pflanzenaschen u. s. w. nachgewiesen. Ihre Verbindungen kommen immer mit Kaliumverbindungen zusammen vor; zur Trennung benutzt man die verschiedene Löslichkeit ihrer Alaune (Aluminiumdoppelsulfate). 100 Theile Wasser lösen bei 17°:

$$K_2Al_2(SO_4)_4 + 24H_2O \quad 13{,}50 \qquad Rb_2Al_2(SO_4)_4 + 24H_2O \quad 2{,}27$$

$$Cs_2Al_2(SO_4)_4 + 24H_2O \quad 0{,}169.$$

Durch wiederholtes Umkrystallisiren können die drei Salze rein erhalten werden. Durch Zersetzung der geschmolzenen Chloride mit dem galvanischen Strom lassen sich die Metalle isoliren. Rubidium kann auch auf dieselbe Weise wie Kalium

dargestellt werden; es ist demselben äusserst ähnlich, hat das specifische Gewicht 1,52, schmilzt bei 38,5°, verdampft unter Rothgluth und giebt einen grünblauen Dampf. Cäsium hat das specifische Gewicht 1,872 und schmilzt schon bei 26,5°.

Lithium.

Atomgewicht 7 = Li.

Lithiumverbindungen finden sich allgemein verbreitet, aber immer nur in sehr geringer Menge, gewöhnlich zusammen mit anderen Metallen der Alkalien. Einige Silicate, namentlich gewisse Arten von Glimmer, wie Lepidolith, enthalten Lithium in etwas grösserer Menge; auch in Quellwassern hat man dasselbe aufgefunden; namentlich ist das Wasser der Murquelle in Baden-Baden und einer Quelle in Cornwallis reich daran.

Durch Elektrolyse des Lithiumchlorids erhält man das Metall, welches silberweiss ist, bei 180° schmilzt, das specif. Gewicht 0,59 hat und demnach das leichteste der Metalle ist. Das Lithium bildet das Verbindungsglied der Metalle der Alkalien und der alkalischen Erden, indem das Carbonat und das Phosphat in Wasser schwer lösliche Salze sind. Alle Lithiumverbindungen färben die Flamme prachtvoll carminroth; das Spectrum derselben besteht aus einer glänzend rothen und einer schwach gelben Linie.

Ammoniumverbindungen.

Ammoniak verbindet sich direct mit allen Säuren und bildet eine Reihe von Salzen, welche eine grosse Aehnlichkeit mit den entsprechenden Kaliumverbindungen zeigen und mit denselben isomorph sind. Man nimmt in denselben eine Atomgruppe Ammonium, NH_4, an, welche die Rolle eines zusammengesetzten Radicals spielt und sich wie ein Metall verhält. Bringt man Natriumamalgam in eine Auflösung von Ammoniumchlorid, so entsteht Natriumchlorid und das frei werdende Ammonium vereinigt sich mit dem Quecksilber zu einer leichten schwammigen, metallglänzenden Masse, welche auf Wasser schwimmt. Dieselbe zerfällt nach kurzer Zeit wieder in Quecksilber, Wasserstoff und Ammoniak.

Ammoniumchlorid oder *Salmiak*, NH_4Cl, wird im Grossen dargestellt durch Sättigen des Ammoniakwassers der Gasfabriken mit Salzsäure, Eindampfen der Lösung und Sublimation des Rückstandes, um theerartige Körper zu entfernen. Der sublimirte Salmiak bildet faserige Massen, aus wässeriger Lösung krystallisirt er in kleinen, undeutlichen Krystallen des regulären Systems. Beim Erhitzen verflüchtigt er sich, ohne vorher zu schmelzen.

Ammoniumcarbonat. Bringt man Kohlendioxid mit Ammoniakgas zusammen, so bildet sich eine feste weisse Masse, welche *Ammoniumcarbamat*, $CO\left\{\begin{matrix}NH_2\\ONH_4\end{matrix}\right.$, genannt wird. Wird diese Verbindung erhitzt, so verflüchtigt sie sich bei 60^0 und zerfällt dabei in Kohlendioxid und Ammoniak, welche sich beim Erkalten wieder verbinden. Das im Handel vorkommende *kohlensaure Ammoniak*, welches durch Sublimation von Salmiak mit Kreide gewonnen wird, ist eine Verbindung von Ammoniumcarbamat mit saurem Ammoniumcarbonat, $CO\left\{\begin{matrix}NH_2\\ONH_4\end{matrix}\right.$ $+ CO\left\{\begin{matrix}OH\\OHN_4\end{matrix}\right.$. Es ist eine durchscheinende, farblose Masse, welche nach Ammoniak riecht und sich leicht verflüchtigt. Der Luft ausgesetzt, verliert es Ammoniumcarbamat und verwandelt sich in ein weisses Pulver von saurem Ammoniumcarbonat. Löst man das käufliche Salz in erwärmter Ammoniakflüssigkeit, so scheidet sich beim Erkalten das *normale Carbonat*, $CO(ONH_4)_2$, in flachen Prismen aus; es ist ein unbeständiger Körper, welcher bei 58^0 in Wasser, Kohlendioxid und Ammoniak zerfällt. Saures *Ammoniumcarbonat*, $CO\left\{\begin{matrix}OH\\ONH_4\end{matrix}\right.$, ist isomorph mit dem entsprechenden Kaliumsalz und findet sich manchmal im Guano und in Reinigungsapparaten von Gasfabriken in Krystallen.

Ammoniumnitrit, NH_4NO_2, erhält man durch Doppelzersetzung von Ammoniumchlorid und Silbernitrit. Lässt man die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im luftverdünnten Raume verdunsten, so bleibt das Salz als undeutlich krystallinische Masse zurück. Beim Erhitzen für sich oder in wässeriger Lösung zerfällt es in Stickstoff und Wasser.

Ammoniumnitrat, NH_4NO_3, wird durch Neutralisation von Ammoniak mit Salpetersäure erhalten, krystallisirt in langen, biegsamen Nadeln. Es ist in Wasser sehr leicht löslich.

Beim Erhitzen schmilzt es erst und zersetzt sich über 230° in Wasser und Stickstoffmonoxid.

Ammoniumphosphate. Das normale Salz, $(NH_4)_3PO_4$, entsteht, wenn man Phosphorsäure und Ammoniak in concentrirter Lösung zusammenbringt und scheidet sich krystallinisch ab. Beim Trocknen verliert es Ammoniak und geht in $(NH_4)_2HPO_4$ über, das in langen, durchsichtigen, monoklinen Krystallen auftritt. Kocht man seine Lösung, so krystallisirt beim Erkalten $(NH_4)H_2PO_4$ in quadratischen Säulen aus.

Alle drei Salze lassen beim Glühen einen Rückstand von Metaphosphorsäure.

Ammonium-Natriumphosphat, $(NH_4)NaHPO_4$, gewöhnlich Phosphorsalz genannt, wird bei Löthrohrreactionen benutzt, da es beim Glühen in glasartiges Natriummetaphosphat übergeht, das viele Metallverbindungen mit charakteristischen Färbungen beim Zusammenschmelzen auflöst.

Ammoniumsulfat, $(NH_4)_2SO_4$, wird im Grossen dargestellt aus Gaswasser und Schwefelsäure. Es ist isomorph mit Kaliumsulfat und wird zur Darstellung anderer Ammoniumsalze und als Dünger verwendet. Es kommt auch als Mineral vor unter dem Namen Mascagnin.

Ammoniumsulfid, $(NH_4)_2S$. Bringt man trocknen Schwefelwasserstoff mit überschüssigem Ammoniakgas bei —18° zusammen, so scheidet sich diese Verbindung in farblosen Krystallen ab. Bei gewöhnlicher Temperatur verliert es Ammoniak und verwandelt sich in Ammoniumhydrosulfid, $(NH_4)HS$, das farblose Krystalle bildet, sich schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt und über 50° in Ammoniak und Schwefelwasserstoff zerfällt. Eine wässerige Lösung dieser Verbindung wird im Laboratorium häufig als Reagens und Trennungsmittel verwendet. Man stellt dieselbe dar, indem man Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung in Ammoniakflüssigkeit leitet. Die farblose Lösung, welche unangenehm nach Schwefelwasserstoff und Ammoniak riecht, färbt sich bei Luftzutritt nach und nach gelb, indem sich Polysulfide des Ammoniums und Wasser bilden.

Hydroxylamin, $N\begin{cases}OH\\H\\H\end{cases}$. Diese basische Verbindung, welche als Ammoniak anzusehen ist, in dem ein Atom Wasserstoff durch Hydroxyl ersetzt ist, bildet sich durch Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande auf Salpetersäure, salpetrige Säure und Stickoxid. Zu ihrer Darstellung bringt man Ammoniumnitrat unter Abkühlen mit Zinn und Salzsäure zusammen oder leitet Stickoxid durch ein Gemisch der zwei letzten Körper. Das Hydroxylamin ist nur in wässeriger Lösung bekannt; man erhält diese, indem man das schwefelsaure Salz mit Barytwasser zersetzt. Beim Kochen derselben verflüchtigt sich ein Theil der Base mit den Wasserdämpfen; der grösste Theil aber zersetzt sich unter Bildung von Stickstoff, Wasser und Ammoniak. Mit den Säuren bildet das Hydroxylamin Salze, die zum Theil schön krystallisiren.

Das Nitrat, $NH_3(OH)NO_3$, ist eine dicke Flüssigkeit, die beim Erhitzen in Wasser und Stickoxid zerfällt. Das Sulfat, $(NH_3OH)_2SO_4$, bildet grosse durchsichtige Krystalle.

Metalle der alkalischen Erden.

Calcium. Strontium. Baryum.

Calcium.

Atomgewicht 39,9 = Ca.

Das Calcium ist ein wichtiger Bestandtheil der festen Erdkruste und kommt als Silicat in den älteren krystallinischen Gesteinen, und als Carbonat oder Kalkstein, Kreide, Marmor und als Sulfat oder Gyps, mächtige Schichten bildend, in den geschichteten Formationen vor. Das Metall erhält man durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorides oder durch Erhitzen des Jodides mit Natrium als ein hellgelbes Metall von 1,58 specifischem Gewicht, welches sich nur in feuchter Luft rasch oxydirt und beim Erhitzen mit glänzendem Licht zu Kalk verbrennt.

Calciumoxid oder Kalk, CaO, erhält man durch Glühen des reinen Carbonats z. B. des weissen Marmors; im Grossen stellt man dieses Oxid durch Erhitzen von gewöhnlichem Kalkstein in Kalköfen dar.

Der Kalk ist eine spröde, weisse, unschmelzbare Substanz, welche sich mit Wasser unter heftiger Erhitzung vereinigt und dabei zu einem weissen Pulver zerfällt, welches aus Calciumhydroxid, $Ca(OH)_2$, oder gelöschtem Kalk besteht; dasselbe löst sich in 730 Theilen kaltem, aber nur in 1300 Theilen kochendem Wasser; die Lösung, Kalkwasser genannt, reagirt alkalisch. Der gelöschte Kalk zerfällt beim Glühen wieder in Kalk und Wasser; er nimmt mit grosser Begierde Kohlendioxid aus der Luft auf, und auf dieser Eigenschaft beruht theilweise das Festwerden des Mörtels und der Cemente. Hydraulische Mörtel erhält man durch gelindes Brennen von thon- und kieselhaltigem Kalkstein; man benutzt dieselben zu Bauten unter Wasser, indem sie mit Wasser in Berührung erhärten durch Bildung von Calcium- und Aluminiumsilicaten. Der Kalk wird im Ackerbau zur Verbesserung des Bodens häufig verwendet; seine Wirkung beruht darauf, dass er in schwerem Thonboden die Silicate zersetzt und Kaliumverbindungen in löslicher Form frei macht, welche dann leicht von den Pflanzen aufgenommen werden können; ausserdem wirkt derselbe zerstörend auf organische Stoffe und bewirkt daher schnellere Verwesung von Wurzeltheilen und anderen Pflanzenüberresten, wenn solche in zu grosser Menge im Boden enthalten sind.

Calciumcarbonat (kohlensaurer Kalk), $CaCO_3$, tritt in mächtigen Massen, ganze Gebirgsketten bildend, als Kalkstein, Marmor, Kreide u. s. w. auf; mit Magnesiumcarbonat verbunden bildet er die Felsart Dolomit. Viele dieser mächtigen Ablagerungen, wie z. B. die Kreide, bestehen aus Ueberresten winziger Seethiere. Der unorganische Bestandtheil der Eierschalen und Muscheln sowie der Korallen, welche im Stillen Ocean ganze Inselgruppen aufgebaut haben, ist vorzugsweise Calciumcarbonat. In Rhomboëdern krystallisirt bildet es den Kalkspath, Fig. 62; es tritt aber auch als Arragonit in rhombischen Krystallen, Fig. 63, auf und ist also dimorph. In reinem Wasser ist das Calciumcarbonat fast unlöslich; kohlensäurehaltiges löst es aber auf, und alles aus kalkhaltigem Boden kommende Wasser enthält das Carbonat in dieser Form; der Luft ausgesetzt, entweicht die Kohlensäure und Calcium-

carbonat wird niedergeschlagen; hierauf beruht die Bildung von Tropfstein in vielen Höhlen; dasselbe findet beim Kochen statt, wobei sich das Carbonat als feste krystallinische Kruste an den Wänden des Gefässes ausscheidet und den sogenannten Kesselstein bildet, dessen Auftreten man verhindern oder doch verringern kann, wenn man dem Wasser Salmiak zusetzt, wodurch lösliches Calciumchlorid und flüchtiges Ammoniumcarbonat entstehen. Wasser, welches Kalksalze in Lösung ent-

Fig. 62.

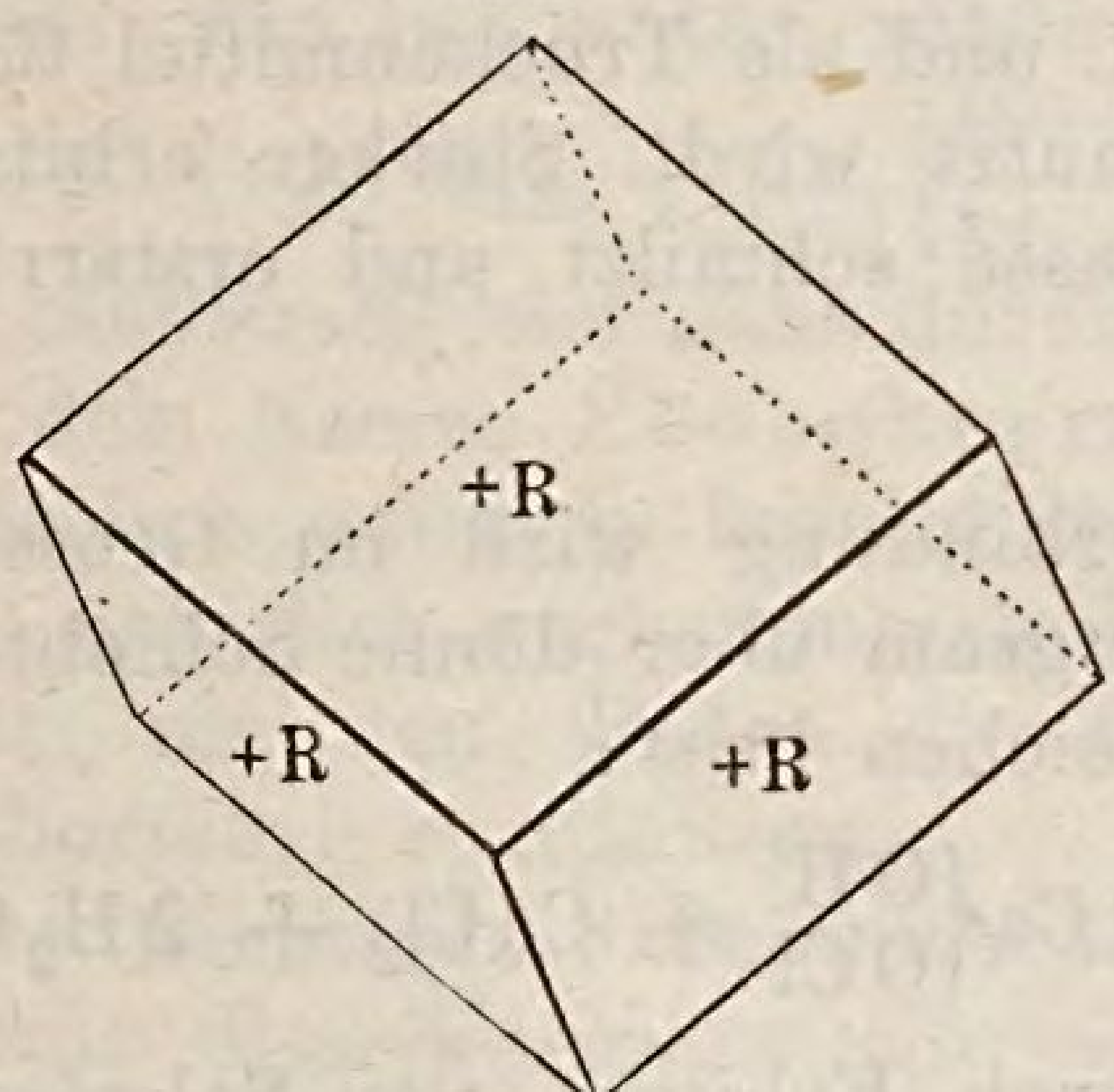
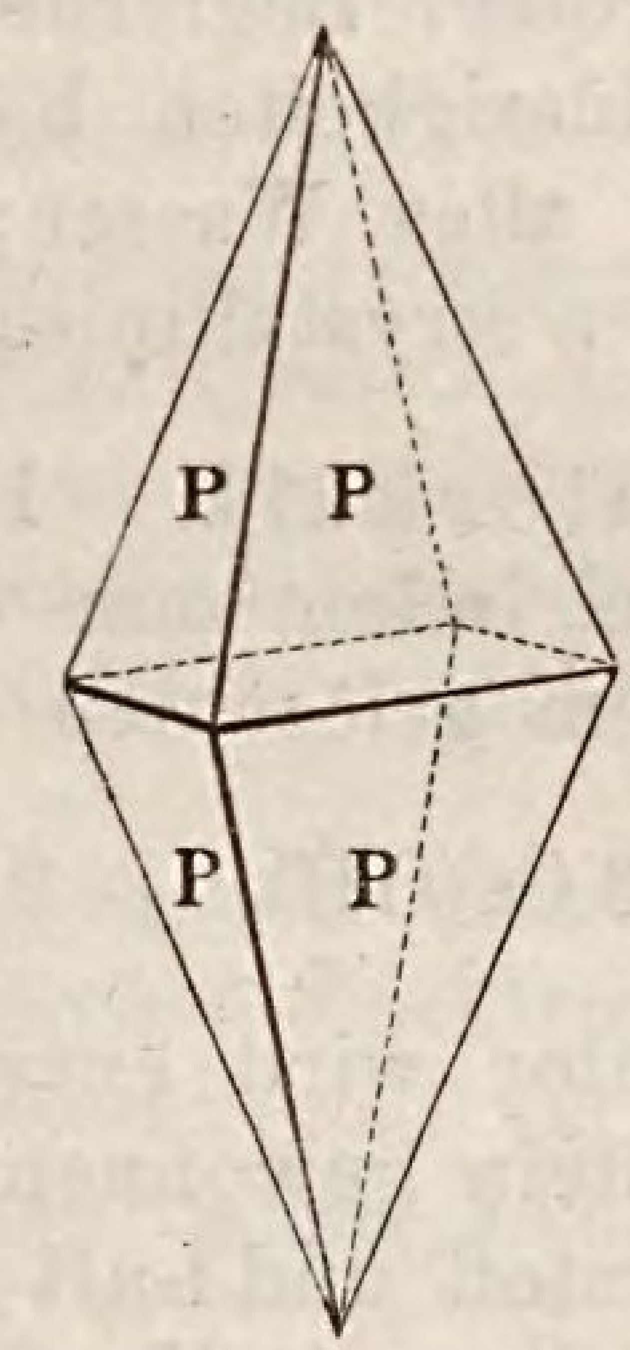


Fig. 63.



hält, wird hartes Wasser genannt; dasselbe eignet sich nicht zum Waschen, da es mit Seife keinen Schaum erzeugt, weil sich unlösliche Kalkseife bildet; enthält es nur Calciumcarbonat, so kann es durch Kochen weich gemacht werden, oder auch durch Zusatz von wenig Kalkmilch, so dass alle freie Kohlensäure gebunden wird.

Calciumsulfat, $CaSO_4$, kommt als Mineral vor, welches Anhydrit genannt wird; mit Wasser verbunden bildet es den Gyps, $CaSO_4 + 2H_2O$, welcher häufig in monoklinischen Krystallen als Marienglas und krystallinisch als Alabaster auftritt.

Gyps ist in 400 Theilen Wasser löslich und in den meisten Quellwassern enthalten; gypshaltiges Wasser kann durch Kochen nicht weich gemacht werden, da sich der Gyps nicht niederschlägt, man nennt es daher permanent hart zum Unterschied vom temporär harten, welches Calciumcarbonat gelöst enthält. Durch gelindes Erhitzen verliert der Gyps sein Wasser; der gebrannte Gyps verbindet sich mit Wasser befeuchtet wieder mit zwei Molecülen desselben, und die Masse

erhärtet nach kurzer Zeit; hierauf beruht seine Anwendung zu Abdrücken, Formen, Figuren u. s. w.

Calciumchlorid, $CaCl_2$, stellt man durch Auflösen von Kreide oder Marmor in Salzsäure dar; die Lösung zur Syrupsdicke verdampft, setzt beim Erkalten grosse, spiessförmige Krystalle von der Formel $CaCl_2 + 6H_2O$ ab, welche an der Luft rasch Feuchtigkeit anziehen und zerfliessen. Beim Erhitzen verwandeln sie sich unter Abgabe von Wasser in eine poröse Masse, $CaCl_2 + 2H_2O$, welche ebenfalls Feuchtigkeit mit grosser Begierde anzieht und als Trockenmittel für Gase und Flüssigkeiten häufig benutzt wird. Stärker erhitzt entweicht alles Wasser; die Masse schmilzt und erstarrt beim Erkalten krystallinisch.

Chlorkalk. Diese Verbindung wird im Grossen gewonnen, indem man Chlor langsam über dünne Schichten von feuchtem gelöschten Kalk streichen lässt:

$$3\,Ca(OH)_2 + 2\,Cl_2 = 2\,Ca\begin{cases}OH\\OCl\end{cases} + CaCl_2 + 2\,H_2O.$$

Das Chlor wird entweder durch Erhitzen von Salzsäure mit Braunstein gewonnen oder indem man ein Gemisch von Chlorwasserstoff und Luft über auf 400^0 erhitzte poröse Thonkugeln leitet, die mit Kupfervitriol getränkt sind. Bei dieser eigenthümlichen Reaction wird das Kupfersalz nicht verändert, aber die Salzsäure vollständig zerlegt unter Bildung von Wasser und Chlor. Chlorkalk bildet ein weisses, schwach nach Chlor riechendes Pulver, welches ein Gemisch von Calciumchlorid und basischem Hypochlorit ist. Durch Behandlung mit Wasser löst sich das erstere auf und das letztere zerfällt in Calciumhydroxid und in normales lösliches Calciumhypochlorit:

$$2\,Ca\begin{cases}OH\\OCl\end{cases} = Ca\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + Ca\begin{cases}OCl\\OCl\end{cases}$$

Versetzt man eine klare Auflösung desselben mit einer geringen Menge von Kobaltoxid und erhitzt, so tritt eine regelmässige Entwickelung von Sauerstoff ein, und es entsteht Calciumchlorid; dieselbe Wirkung wie Kobaltoxid haben andere Oxide, wie die des Eisens, Mangans, Kupfers u. s. w. Dieselbe beruht darauf, dass sich unter Sauerstoffaufnahme höhere Oxide bilden, welche aber in der Wärme sehr unbeständig sind und wieder in Sauerstoff und das niedere Oxid zerfallen, welches dem Hypochlorit wieder Sauerstoff entzieht u. s. w. Die Oxide dienen also ge-

wissermaassen als Sauerstoffträger, und wahrscheinlich beruht ihre Wirkung bei der Sauerstoffdarstellung aus Kaliumchlorat auf derselben Ursache.

Calciumfluorid oder Flussspath, $CaFl_2$, tritt als Mineral in grossen würfelförmigen, oft schön gefärbten Krystallen auf und findet sich in Sachsen, Böhmen, am Harz, Derbyshire in England u. s. w. Ausser zur Darstellung von Flusssäure dient er als Flussmittel bei Schmelzoperationen.

Die Phosphate des Calciums wurden schon unter Phosphor erwähnt. Ein bekanntes, schön krystallisirtes Mineral ist der Apatit, $Ca_3(PO_4)_2 + Ca_2\begin{cases}PO_4\\Fl\end{cases}$; in demselben ist häufig das Fluor theilweise oder ganz durch Chlor ersetzt; er kommt auch unter dem Namen Phosphorit als derbes Gestein in Estremadura in Spanien in beträchtlichen Massen vor und wird wie andere natürlich vorkommende Phosphate als Düngemittel verwendet, um dem Boden die für die Pflanzen nothwendige Phosphorsäure zuzuführen.

Die flüchtigen Calciumverbindungen färben die Flamme gelbroth; dieselbe giebt ein eigenthümliches Spectrum, das aus orange und grüngefärbten Linien besteht, und vermittelst dessen man die Gegenwart von Calcium leicht nachweisen kann.

Strontium.

Atomgewicht 87,2 = Sr.

Dieses Element ist nicht sehr verbreitet und tritt vorzugsweise in zwei Mineralien auf, als Carbonat im Strontianit und als Sulfat im Cölestin. Das Meerwasser und das gewisser Quellen enthalten ebenfalls kleine Mengen von Strontiumverbindungen. Das Metall kann durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorides erhalten werden; es ist gelb, hat das specifische Gewicht 2,5 und die grösste Aehnlichkeit mit Calcium.

Strontiumoxid oder Strontian, SrO, stellt man durch Glühen von Strontiumnitrat dar; es verbindet sich mit Wasser unter heftiger Erhitzung zu Strontiumhydroxid, $Sr(OH)_2$, welches durch Glühen gleich dem gelöschten Kalk zerlegt wird; in heissem Wasser ist es ziemlich löslich und krystallisirt dar-

aus beim Erkalten als Hydrat, $Sr(OH)_2 + 8 H_2O$; die Lösung desselben ist stark alkalisch und ätzend.

Zur Darstellung der Strontiumsalze benutzt man den Strontianit; durch Auflösen desselben in Salpetersäure erhält man das Strontiumnitrat, ein Salz, welches in der Feuerwerkerei vielfach benutzt wird; die flüchtigen Strontiumverbindungen haben nämlich die Eigenschaft, die Flamme schön carminroth zu färben; das Spectrum derselben ist sehr charakteristisch durch mehrere gelbrothe und eine blaue Linie.

Baryum.

Atomgewicht 136,8 = Ba.

Das Baryum findet sich in der Natur wie das Strontium als Sulfat oder Schwerspath und als Carbonat oder Witherit; das reine Metall ist noch wenig bekannt, es wird auf ähnliche Weise erhalten, wie die vorhergehenden Metalle, mit denen es grosse Aehnlichkeit in seinen Eigenschaften zeigt.

Baryummonoxid oder Baryt, BaO, wird wie der Strontian durch Glühen von Baryumnitrat erhalten und bildet eine poröse, grauweisse Masse, die sich mit Wasser unter starker Wärmeentwickelung verbindet und Baryumhydroxid, $Ba(OH)_2$, bildet, ein weisses Pulver, das in der Glühhitze ohne Wasserverlust schmilzt. Dasselbe löst sich in kochendem Wasser leicht auf und krystallisirt beim Erkalten in grossen Prismen, welche Wasser enthalten, $Ba(OH)_2 + 8 H_2O$; die Lösung ist ätzend und stark alkalisch.

Baryumdioxid, BaO_2. Erhitzt man Baryt in einem Sauerstoffstrome auf 300 bis 400°, so nimmt er 1 Atom Sauerstoff auf und bildet Baryumdioxid; beim Glühen der Verbindung entweicht dieser Sauerstoff wieder, es wurde deshalb der Vorschlag gemacht, die Zersetzung zu benutzen, um reinen Sauerstoff aus der Luft im Grossen darzustellen, indem man, sobald das Dioxid durch Glühen zersetzt ist, die Temperatur schnell erniedrigt und Luft über den Baryt leitet, welcher sich wieder durch Sauerstoffaufnahme in Dioxid verwandelt, das man wieder durch Glühen zersetzt. Baryumdioxid hat keine basischen Eigenschaften; mit Säuren entwickelt es Sauerstoff oder bildet Wasserstoffdioxid.

Baryumchlorid, $BaCl_2 + 2H_2O$, ist das wichtigste Baryumsalz und wird durch Auflösen von Witherit in Salzsäure und Krystallisiren der Lösung erhalten; es wird häufig im Laboratorium als Fällungsmittel für Sulfate gebraucht. Baryumsulfat, $BaSO_4$, das als Mineral den Namen Schwerspath führt, welcher das specifische Gewicht 4,5 hat (βαρύς, schwer), ist eines der unlöslichsten Salze und fällt augenblicklich als weisses Pulver nieder, wenn man Schwefelsäure oder ein lösliches Sulfat zu der Lösung eines Baryumsalzes setzt. Dieser Niederschlag wird im Grossen dargestellt und unter dem Namen Permanentweiss als Anstrichfarbe benutzt, sowohl für sich, als auch mit Bleiweiss gemischt, um die geringeren Sorten des letzteren darzustellen.

Baryumnitrat, $Ba(NO_3)_2$, krystallisirt in regulären Octaëdern und wird wie das Chlorid verwendet. Baryumsulfid, BaS, erhält man, wenn Schwerspath mit Kohle innig gemischt heftig geglüht wird; dasselbe ist in Wasser löslich, zersetzt sich aber dabei in Baryumhydroxid und Baryumhydrosulfid:

$$2\,BaS + 2\,H_2O = Ba(HO)_2 + Ba(SH_2).$$

Säuren zersetzen es unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Baryumsalzen, welche man häufig aus dieser Verbindung statt aus Witherit darstellt.

Die Baryumsalze haben die grösste Aehnlichkeit mit denen des Strontiums; sie unterscheiden sich durch ihr Verhalten gegen Kieselfluorwasserstoffsäure, welche mit Lösungen der ersteren einen unlöslichen Niederschlag von Kieselfluorbaryum giebt, während Strontiumsalze davon nicht gefällt werden. Die flüchtigen Verbindungen des Baryums färben die Flamme grün; das Spectrum besteht aus mehreren hellen Linien, von denen besonders die grünen charakteristisch sind.

Metalle der Zinkgruppe.

Beryllium.	Zink.
Magnesium.	Cadmium.

Beryllium.

Atomgewicht 9,2 = Be.

Dieses Metall findet sich in einigen Mineralien, namentlich dem Beryll, $Al_2O_3 . 3BeO . 6SiO_2$; eine Abart des Berylls ist der Smaragd, welcher seine schön grüne Farbe einer kleinen Menge Chromoxid verdankt. Die Berylliumsalze zeichnen sich durch ihren süssen Geschmack aus.

Magnesium.

Atomgewicht 23,94 = Mg.

Das Magnesium ist ein Bestandtheil vieler Silicate und anderer Mineralien; der in mächtigen Schichten auftretende Dolomit besteht aus Calcium- und Magnesiumcarbonat; das Seewasser und einige Quellen, die sogenannten Bitterwasser, enthalten das Sulfat und Chlorid in Lösung. Das Metall wird im Grossen dargestellt durch Erhitzen von Magnesiumchlorid mit Natrium; es ist silberweiss, zähe, hat das specifische Gewicht 1,75, schmilzt bei dunkler Rothglühhitze; bei heller Rothgluth kocht es und kann leicht destillirt werden. Es lässt sich in der Wärme zu Draht pressen und kann wie Messing in Formen gegossen werden. An der Luft erhitzt verbrennt es mit blendend weissem Lichte zu Magnesia, MgO; das Magnesiumlicht wird in der Feuerwerkerei, als Signallicht und statt des Sonnenlichtes in der Photographie benutzt, indem dasselbe sehr reich an chemisch wirksamen Lichtstrahlen ist. Durch Anwendung derselben ist es gelungen, Photographien vom Innern der Pyramiden, von Höhlen, Bergwerken u. s. w. zu erhalten.

Das Magnesium bleibt an trockner Luft unverändert; kaltes Wasser wirkt nur langsam darauf ein; mit warmem Wasser

entwickelt es langsam Wasserstoff; von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es rasch gelöst.

Magnesiumoxid oder Magnesia, MgO, ist weisses amorphes, unschmelzbares Pulver, welches man durch Erhitzen des Carbonats dargestellt, und welches unter dem Namen gebrannte Magnesia als Arzneimittel benutzt wird; dieselbe ist sehr schwer löslich in Wasser; die Lösung reagirt schwach alkalisch. Setzt man zu der Lösung eines Magnesiumsalzes Kalilauge, so bildet sich ein weisser Niederschlag von Magnesiumhydroxid, $Mg(OH)_2$, welches beim Erhitzen Wasser abgiebt und sich in Magnesia verwandelt.

Magnesiumchlorid, $MgCl_2$, erhält man durch Auflösen des Oxides oder Carbonates in Salzsäure; verdampft man die Lösung an der Luft, so tritt Zersetzung ein, Salzsäure entweicht und Magnesia bleibt zurück; setzt man aber Salmiak zu der Lösung, so erhält man ein Doppelsalz, welches ohne Zersetzung zu erleiden eingetrocknet werden kann; erhitzt man den trocknen Rückstand zum Glühen, so entweichen Salmiakdämpfe und das Magnesiumchlorid bleibt als geschmolzene Masse zurück; dieselbe ist nach dem Erkalten weiss, krystallinisch, zieht aus der Luft Feuchtigkeit mit grosser Begierde an und zerfliesst. Magnesiumchlorid findet sich auch im Seewasser, Soolquellen und einigen Salzlagern, namentlich in dem von Stassfurt, wo es als Carnallit, $MgCl_2, KCl + 6\,H_2O$, vorkommt und den man zur Darstellung von Kaliumchlorid und Magnesiumchlorid benutzt; das letztere wird in grossen Mengen in der Appretur baumwollener Zeuge benutzt.

Magnesiumsulfat krystallisirt in wasserhaltigen rhombischen Krystallen, $MgSO_4 + 7\,H_2O$, welche unter dem Namen Bittersalz bekannt sind. Das Bittersalz kommt in verschiedenen Mineralwassern, d. s. Bitterwassern, vor und wird im Grossen durch Auflösen von Dolomit oder Magnesit in verdünnter Schwefelsäure dargestellt; es bildet mit den Sulfaten der Alkalimetalle Doppelsalze, in welchen die letzteren 1 Molecül des Krystallwassers ersetzen; so ist die Formel des Kaliumsalzes $MgSO_4 + K_2SO_4 + 6\,H_2O$. Kieserit, $MgSO_4 + H_2O$, findet sich in beträchtlicher Menge als Mineral in Stassfurt und zeichnet sich von dem Bittersalz durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser aus. Man benutzt ihn zur Fabri-

kation des letzteren, indem er sich mit heissem Wasser allmälig verbindet und in Lösung geht.

Magnesiumcarbonat, $MgCO_3$, findet sich als Magnesit, welcher mit dem Kalkspath isomorph ist. Die als Arzneimittel angewandte kohlensaure Magnesia ist ein basisches Magnesiumcarbonat; man erhält dieselbe unter Entweichung von Kohlendioxid als weissen Niederschlag durch Vermischen warmer Lösungen von Bittersalz und Soda.

Die Magnesiumsalze haben in vielen Beziehungen grosse Aehnlichkeit mit denen der Erdalkalimetalle, unterscheiden sich aber von denselben durch das leicht lösliche Sulfat und dadurch, dass das Carbonat sich in einer Lösung von Salmiak auflöst. Setzt man zu einem Magnesiumsalze Salmiak, Natriumphosphat und Ammoniak, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag von $MgNH_4PO_4 + 6H_2O$. Diese Verbindung ist eine der schwer löslichsten Salze des Magnesiums, sie tritt zuweilen im thierischen Körper auf und giebt Veranlassung zur Bildung von Harnsteinen.

Zink.

Atomgewicht 64,9 = Zn.

Dieses wichtige Metall findet sich als Sulfid (Zinkblende), als Carbonat (Galmei) und Oxid (Rothzinkerz) und lässt sich aus seinen Erzen leicht abscheiden; dieselben werden durch Rösten an der Luft in Zinkoxid verwandelt, welches durch Erhitzen mit Kohle zu Metall reducirt wird, wodurch es sich vom Magnesium unterscheidet, mit dem es sonst grosse Aehnlichkeit hat. Die Reduction des gerösteten Erzes wird in Retorten vorgenommen, Kohlenoxid entweicht, das reducirte Metall verflüchtigt sich und wird in Vorlagen aufgesammelt. Ein Theil des Metalls scheidet sich dabei mit Zinkoxid gemischt als feines Pulver ab. Dieser Zinkstaub wird als graue Anstrichfarbe benutzt; der Chemiker gebraucht ihn als kräftiges Reductionsmittel.

Das Zink hat eine bläulich weisse Farbe, einen krystallinischen Bruch, ist bei gewöhnlicher Temperatur spröde; aber gegen 130° erhitzt wird es geschmeidig und lässt sich hämmern und walzen, über 200° wird es wieder spröde und lässt sich in

einem Mörser zu Pulver zerstossen. Das specifische Gewicht des Zinks ist 6,9; es schmilzt bei 433° und verflüchtigt sich bei starker Rothglühhitze; der Dampf entzündet sich an der Luft und verbrennt mit hell leuchtender, grünlicher Flamme zu Zinkoxid. Von feuchter wie trockner Luft wird Zink wenig angegriffen und nur oberflächlich oxydirt; es findet daher in Form von Blech vielfache Anwendung; man benutzt es ferner, um Eisenblech mit einer schützenden Decke zu versehen; solch verzinktes Eisen wird galvanisirt genannt. Zink löst sich in verdünnten Säuren leicht unter Wasserstoffentwickelung auf; es bildet einen Bestandtheil mehrerer wichtigen Legirungen, wie Messing und Neusilber.

Zinkoxid, ZnO, ist das einzige Oxid dieses Metalles. Man erhält es durch Verbrennen des Metalls an der Luft als ein weisses amorphes Pulver, welches beim Erhitzen gelblich wird, beim Erkalten aber wieder die ursprüngliche Farbe annimmt. Aus der Lösung eines Zinksalzes fällen die ätzenden Alkalien Zinkhydroxid, $Zn(OH)_2$, als weisses Pulver, welches beim Erhitzen in Wasser und Zinkoxid zerfällt. Das Zinkoxid wird unter dem Namen Zinkweiss als Anstrichfarbe verwendet.

Das Zinksulfat, $ZnSO_4 + 7H_2O$, ist isomorph mit Bittersalz und unter dem Namen Zinkvitriol bekannt; es bildet eine Reihe von Doppelsalzen mit den Sulfaten der Alkalimetalle, ähnlich wie Magnesiumsulfat.

Zinkcarbonat, $ZnCO_3$, kommt als eines der wichtigsten Zinkerze unter dem Namen Galmei vor; fällt man eine Lösung eines Zinksalzes mit einer Lösung von Natriumcarbonat, so entweicht Kohlendioxid und man erhält einen weissen Niederschlag, welcher ein basisches Carbonat ist.

Zinkchlorid, $ZnCl_2$, bildet sich beim Verbrennen von Zink in Chlorgas als weisse Masse, welche bei Rothglühhitze flüchtig ist, sich in Wasser sehr leicht löst und an der Luft zerfliesst; dieselbe Verbindung erhält man durch Auflösen von Zink in Salzsäure und Verdampfen der Lösung. Es verflüchtigt sich bei sehr hoher Temperatur, sein Dampf hat das Volumgewicht 67,8.

Zinksulfid findet sich krystallisirt als Mineral, welches Zinkblende genannt wird; dasselbe hat gewöhnlich eine dunkle Farbe, welche von Beimengungen wie Eisenoxid etc.

herrührt; das reine Zinksulfid ist weiss; man erhält dasselbe, wenn man zu der Lösung eines Zinksalzes Schwefelammonium setzt, als Niederschlag, welcher unlöslich in Essigsäure ist, sich aber in Mineralsäuren unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff leicht löst. Diese Eigenschaften benutzt man, um die Gegenwart von Zinksalzen nachzuweisen; dieselben zeichnen sich ferner dadurch aus, dass das daraus mit einem Alkali gefällte Hydroxid sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auflöst. Erhitzt man eine Zinkverbindung, mit einer Lösung von Kobaltnitrat befeuchtet, auf Holzkohle vor dem Löthrohr, so färbt sie sich schön grün. Diese Verbindung wird unter dem Namen Rieman'sches Grün als Malerfarbe benutzt und dargestellt durch Glühen eines innigen Gemisches von Kobaltnitrat und Zinknitrat.

Cadmium.

Atomgewicht 111,6 = Cd. Volumgewicht des Dampfes = 55,8.

Das Cadmium ist in geringer Menge in den meisten Zinkerzen enthalten. Bei der Gewinnung von Zink destillirt es zuerst, da es flüchtiger ist. Es ist ein weisses, zähes Metall, welches das specifische Gewicht 8,6 hat, bei 315^0 schmilzt und bei 860^0 siedet; bei starkem Erhitzen unter Luftzutritt verbrennt es mit glänzender Flamme. Cadmiumamalgam wird zum Plombiren von hohlen Zähnen benutzt; frisch bereitet ist es weich und knetbar, aber erhärtet nach einiger Zeit.

Cadmiumoxid, CdO, wird durch Verbrennung des Metalles oder Erhitzen des Carbonats als braunes Pulver erhalten; in blauschwarzen, mikroskopischen, regelmässigen Octoëdern erhält man es, wenn man das Nitrat zum Glühen erhitzt.

Cadmiumjodid, CdJ_2, krystallisirt in breiten, perlglänzenden Tafeln und wird in der Photographie benutzt.

Cadmiumsulfat, $3CdSO_4 + 8H_2O$, bildet grosse, durchsichtige, monoklinische Krystalle und vereinigt sich mit den Sulfaten der Alkalimetalle zu Doppelsalzen, deren Zusammensetzung denen des Magnesiums und Zinks entspricht.

Cadmiumsulfid, CdS, ist die charakteristischste Verbindung dieses Metalles; man erhält es als schön gelben

Niederschlag, wenn man Schwefelwasserstoff in die Lösung eines Cadmiumsalzes einleitet; es ist unlöslich in verdünnter Salzsäure und findet Verwendung als schöne und beständige Malerfarbe. Dieselbe Verbindung kommt als Mineral vor, welches Greenockit genannt wird.

Metalle der Bleigruppe.

Blei. Thallium.

Blei.

Atomgewicht 206,4 = Pb.

Das wichtigste Erz dieses Metalles, welches sehr selten im gediegenen Zustande gefunden wird, ist der Bleiglanz, PbS, aus welchem das Blei auf einfache Weise gewonnen wird. Das Mineral wird in einem Flammofen geröstet; sind Silicate vorhanden, so wird Kalk zugesetzt, um eine leicht schmelzbare Schlacke zu erhalten. Schwefel und Blei werden oxydirt unter Bildung von Schwefeldioxid, Bleioxid und Bleisulfat. Nach einiger Zeit wird das Feuer verstärkt und die Oeffnungen des Ofens werden verschlossen, um Luftzutritt auszuschliessen. Die Röstungsproducte wirken zersetzend auf das noch vorhandene Bleisulfid, und man erhält metallisches Blei zufolge der nachstehenden Reactionen:

$$PbSO_4 + PbS = 2Pb + 2SO_2$$
$$2PbO + PbS = 3Pb + 3PbO + SO_2.$$

Fast aller Bleiglanz enthält eine kleine Menge Silber, welches in das Blei übergeht und daraus durch die sogenannte Treibarbeit abgeschieden wird (s. S. 217).

Blei ist ein bläulichweisses Metall, welches das specifische Gewicht 11,3 hat; es ist biegsam und so weich, dass es Eindrücke mit dem Fingernagel annimmt, und lässt sich leicht zu Platten auswalzen und in Draht ziehen, besitzt aber wenig Festigkeit; ein Draht von 2 mm Dicke reisst schon bei einer Belastung von 2 kg. Der Schmelzpunkt des Bleies liegt bei

334°; bei hoher Temperatur ist es flüchtig; doch nicht in dem Grade, dass es destillirt werden kann.

In trockner Luft behält das Metall seinen Glanz; in feuchter Luft läuft es bald an und bedeckt sich mit einer dünnen Oxydschicht. In Gegenwart von schwachen Säuren geht diese Oxydation schneller vor sich. In reinem luftfreien Wasser bleibt es ebenfalls unverändert; hat aber die Luft Zutritt, so entsteht Bleihydroxid, welches in Wasser etwas löslich ist und dadurch einen weiteren Theil des Metalls der Oxydation zugänglich macht. Diese Einwirkung von Luft und Wasser auf Blei ist von grosser praktischer Bedeutung, weil Bleiröhren häufig zu Wasserleitungen gebraucht werden, und alle löslichen Bleiverbindungen starke Gifte sind und, während längerer Zeit, wenn auch in sehr geringer Menge, in den Körper gebracht, sehr schädliche Wirkungen äussern. Gewisse Salze, welche fast immer in Fluss- oder Quellwasser vorkommen, beeinflussen dessen Wirkung auf Blei auf verschiedene Weise; dasselbe wird leichter gelöst, wenn Ammoniumsalze vorhanden sind; enthält das Wasser dagegen Sulfate oder Carbonate (hartes Wasser), so bildet sich in den Bleiröhren ein dünner Ueberzug von unlöslichem Bleicarbonat oder Sulfat, welcher das Metall vor weiterem Angriff schützt, und solches Wasser kann ohne Gefahr zum Trinken und Kochen benutzt werden. Es muss jedoch keine oder wenig freie Kohlensäure enthalten, weil Bleicarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser etwas löslich ist. Um Blei im Trinkwasser nachzuweisen, leitet man Schwefelwasserstoff durch eine grössere Menge desselben, welches man mit einem Tropfen Salzsäure angesäuert hat. Ist Blei gegenwärtig, so nimmt die Flüssigkeit eine bräunliche Farbe an, welche man am besten wahrnimmt, wenn man das Wasser in ein hohes Cylinderglas giesst und dasselbe auf weisses Papier stellt. Blei verbindet sich mit Sauerstoff in mehreren Verhältnissen; von diesen Oxiden sind die folgenden die wichtigsten.

Bleioxid, PbO, ist ein gelbes Pulver, welches sich bildet, wenn sich das Metall bei erhöhter Temperatur an der Luft oxydirt. Bei Rothglühhitze schmilzt dasselbe und erstarrt beim Erkalten zu einer röthlich gelben, schuppig krystallinischen Masse, welche Bleiglätte genannt wird. In heisser Kalilauge löst sich das Bleioxid auf und krystallisirt daraus beim Erkalten in gelbrothen, rhombischen Prismen. Mit Kieselerde bildet das Bleioxid leicht schmelzbare Silicate; es wird daher zur Dar-

stellung von Glas und Glasuren benutzt und greift Thontiegel, in welchen es geschmolzen wird, rasch an.

In der Lösung eines Bleisalzes erzeugt Ammoniak einen weissen Niederschlag von Bleihydroxid, $Pb_2O(OH)_2$, welches in Wasser etwas löslich ist und demselben eine alkalische Reaction ertheilt. Beim Erhitzen zerfällt dasselbe in Wasser und Bleioxid.

Wird das amorphe, gelbe Bleioxid längere Zeit bei Luftzutritt bis nahe zu seinem Schmelzpunkte erhitzt, so nimmt es Sauerstoff auf und verwandelt sich in ein rothes Pulver, die Mennige, Pb_3O_4, welche als Anstrichfarbe und zur Darstellung von Bleiglas angewendet wird. Dieselbe ist eine Verbindung von Bleioxid mit Bleidioxid, $2\,PbO + PbO_2$; mit verdünnter Salpetersäure behandelt, giebt dieselbe lösliches Bleinitrat und ein braunes Pulver von Bleidioxid, PbO_2, welches beim Erhitzen in Bleioxid und Sauerstoff zerfällt und mit Salzsäure erwärmt Chlor entwickelt.

Bleinitrat, $Pb(NO_3)_2$, erhält man durch Auflösen von Bleiglätte in Salpetersäure; es krystallisirt in wasserfreien, regulären Octoëdern und löst sich in 8 Theilen kaltem Wasser. Beim Erhitzen zerfällt es in Bleioxid, Stickstofftetroxid und Sauerstoff. Das Bleiacetat oder der Bleizucker ist ebenfalls leicht in Wasser löslich und wird später unter Essigsäure beschrieben werden. Fast alle anderen Bleisalze sind in Wasser schwer löslich oder unlöslich. Bleicarbonat, $PbCO_3$, findet sich als krystallisirtes Mineral, das den Namen Weissbleierz führt. Setzt man zu einer Lösung von Bleinitrat eine Lösung von Natriumcarbonat, so erhält man einen weissen Niederschlag, welcher aus basischem Bleicarbonat besteht. Eine ähnliche Verbindung ist das Bleiweiss, welches man entweder durch Einleiten von Kohlendioxid in Bleiessig (basisches Bleiacetat) erhält, oder durch Einwirkung von einer Lösung von Natriumbicarbonat auf Bleioxid, sowie auch nach einem alten eigenthümlichen Verfahren darstellt, welches unter dem Namen der holländischen Methode bekannt ist. Aufgerollte Bleiplatten werden in irdene Töpfe gesteckt, welche eine kleine Menge Essig enthalten und mehrere Hunderte so hergerichteter Gefässe stellt man auf eine Unterlage von Strohdünger oder Lohe, bedeckt sie mit Brettern, auf welche man Dünger breitet, darauf wieder eine Reihe von Töpfen stellt und damit fortfährt, bis das Gebäude angefüllt ist. Nach einigen Wochen sind die Platten ganz oder zum grössten Theil in Bleiweiss verwandelt.

Bei diesem Verfahren entsteht zuerst durch Einwirkung von Sauerstoff und Essigsäure auf das Blei ein basisches Bleiacetat, welches durch das bei der Verwesung auftretende Kohlendioxid in Bleiweiss verwandelt wird. Die dadurch freiwerdende Essigsäure wirkt wieder auf das noch vorhandene Blei ein und die Bildung des Bleiweisses geht voran, bis alles Metall angegriffen ist. Eine Abänderung dieser Methode besteht darin, dass man dünne Bleiplatten in Kammern aufhängt und Dämpfe von Essigsäure und Kohlendioxid einströmen lässt. Die Zusammensetzung des Bleiweisses wechselt, stimmt aber gewöhnlich nahezu mit der Formel $2 PbCO_3 + Pb(OH)_2$ (s. S. 164).

Bleisulfat, $PbSO_4$, führt als Mineral den Namen Bleivitriol und findet sich in kleinen glänzendweissen Krystallen; es ist in Wasser unlöslich und wird als weisser Niederschlag erhalten, wenn man zu der Lösung eines Bleisalzes Schwefelsäure fügt.

Bleichlorid, $PbCl_2$, ist ein krystallinischer Niederschlag, welchen lösliche Chloride in einer Bleisalzlösung erzeugen; derselbe löst sich in 30 Theilen kochendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten daraus in weissen Nadeln ab. Es schmilzt beim Erhitzen und erstarrt beim Erkalten zu einer hornartigen Masse; bei lebhafter Rothgluth verflüchtigt es sich und bildet einen Dampf, welcher das Volumgewicht 138,57 hat. Das Hornblei genannte Mineral ist eine Verbindung von Bleichlorid und Bleicarbonat, $PbCl_2 + PbCO_3$.

Bleijodid, PbJ_2, scheidet sich in goldgelben Krystallblättchen aus, wenn man heisse Lösungen von Kaliumjodid und Bleinitrat mischt.

Bleisulfid, PbS, findet sich als Bleiglanz, der in Würfeln oder Octoëdern krystallisirt und einen blaugrauen Metallglanz hat. Schwefelwasserstoff erzeugt in einer Bleilösung einen schwarzen Niederschlag von Bleisulfid.

Die meisten Bleisalze sind isomorph mit den entsprechenden Verbindungen der Metalle der zweiten Gruppe, namentlich denen des Baryums, mit denen das Blei auch durch die Unlöslichkeit des Sulfats Aehnlichkeit hat. Bleiverbindungen erkennt man daran, dass ihre Auflösung von Schwefelwasserstoff schwarz gefällt wird und das gefällte Sulfid in verdünnter Salpetersäure löslich ist; ferner an dem unlöslichen weissen Sulfat und dem gelben Chromat und Jodid. Vor dem Löthrohr auf

Kohle erhitzt, geben dieselben ein weiches, geschmeidiges Metallkorn.

Thallium.

Atomgewicht 203,6 = Tl.

Dieses Metall wurde 1861 von Crookes durch die Spectralanalyse entdeckt; er fand es in dem Flugstaube, der sich beim Rösten von Schwefelkies in der Fabrikation von Schwefelsäure absetzt. Es findet sich in kleiner Menge in vielen Schwefelkiesen und Zinkblende, namentlich bei Rammelsberg am Harz, und kommt auch im Wasser der Nauheimer Saline vor. Thallium hat grosse Aehnlichkeit mit Blei; es ist bläulichgrau, sehr weich und geschmeidig und lässt sich leicht zu Draht ausziehen. Es schmilzt bei 290° und hat das specifische Gewicht 11,8. An der Luft oxydirt es sich sehr schnell und bedeckt sich mit einer Schicht von weissem Hydroxid; es wird am besten unter Wasser aufbewahrt. Bei starkem Erhitzen verbrennt es mit prächtig grüner Flamme, deren Spectrum aus einer glänzend grünen Linie besteht; von Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure wird es rasch aufgelöst, dagegen von Salzsäure nur langsam angegriffen, was in der Schwerlöslichkeit des Chlorides seinen Grund hat.

Thalliumoxid, Tl_2O, ist ein braunes Pulver, welches sich bildet, wenn das Metall bei Luftzutritt verbrennt; es löst sich leicht in Wasser zu einer alkalischen und ätzenden Flüssigkeit, aus der sich beim Verdunsten krystallisirtes Thalliumhydroxid, $TlOH$, ausscheidet, welches so begierig wie Aetzkali Kohlensäure aus der Luft anzieht.

Die Thalliumsalze sind zum Theil isomorph mit denen des Kaliums, wie das Sulfat Tl_2SO_4, welches sich mit Aluminiumsulfat zu Thalliumalaun, $Al_2(SO_4)_3 + Tl_2SO_4 + 24H_2O$, verbindet, der wie die anderen Alaune in regulären Octoëdern krystallisirt. Thalliumchlorid, $TlCl$, ist ein weisses, in Wasser sehr schwer lösliches Salz und hat grosse Aehnlichkeit mit Bleichlorid; es ist bei heller Rothgluth flüchtig; sein Dampf hat das Volumgewicht 119,5. Mit Platinchlorid bildet es ein in Wasser unlösliches Doppelsalz, $2TlCl + PtCl_4$; Thalliumcarbonat, Tl_2CO_3, bildet lange, glänzende, monokline Prismen und löst sich in 25 Theilen kalten Wassers; die Lösung reagirt alkalisch.

Die Thalliumsalze sind farblos und haben giftige Eigenschaften; in ihren Lösungen erzeugt Schwefelammonium einen schwarzen Niederschlag von Thalliumsulfid, Tl_2S, und metallisches Zink fällt aus denselben Thallium in Form eines krystallinischen Pulvers.

Wird Thallium in Königswasser gelöst, so bildet sich Thalliumtrichlorid, $TlCl_3$, aus dessen Lösung Kalilauge braunes, wasserhaltiges Thalliumsesquioxid, Tl_2O_3, fällt.

Thallium ist ein Metall, welches sich durch sein leicht lösliches alkalisches Hydroxid, sein unlösliches Platindoppelsalz und den Isomorphismus seiner Verbindungen mit denen des Kaliums an die Alkalimetalle, durch seine physikalischen Eigenschaften aber, sowie durch das schwerlösliche Chlorid und Jodid und das unlösliche Sulfid an das Blei anschliesst.

Metalle der Silbergruppe.

Kupfer. Quecksilber. Silber.

Kupfer.

Atomgewicht 63,1 = Cu *(Cuprum)*.

Dieses wichtige Metall ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt, da es gediegen vorkommt und aus seinen Erzen leicht ausgeschmolzen werden kann. Gediegenes Kupfer findet sich in grosser Menge im nördlichen Amerika und in Sibirien, häufig krystallisirt in Würfeln und anderen Formen des regulären Systems. Die wichtigsten Kupfererze sind Kupferkies, $Cu_2S + Fe_2S_3$, Kupferglanz, Cu_2S, Malachit, $Cu_2(OH)_2CO_3$, und Rothkupfererz, Cu_2O.

Reines Kupfer erhält man, wenn man das Oxid in einem Wasserstoffstrom erhitzt oder ein lösliches Kupfersalz durch den galvanischen Strom zersetzt (Galvanoplastik).

Aus dem Carbonat oder Oxid erhält man das Metall im Grossen einfach durch Reduction mit Holzkohle in Schachtöfen, wobei je nach der Gangart verschiedene Zuschläge gemacht werden, um leicht flüssige Schlacken zu bilden. Schwefelhaltige Erze, wie Kupferkies, welche am häufigsten vorkommen, erfordern ein viel umständlicheres Verfahren. Dieselben werden geröstet, um das Kupfersulfid zum Theil in Oxid zu verwandeln, und dann mit Zuschlag von Sand oder Schlacken im Ofen verschmolzen. Kupferoxid und Eisensulfid wirken auf einander ein unter Bildung von Kupfersulfid und Eisenoxid, welches letztere in die Schlacke übergeht, während das geschmolzene unreine Kupfersulfid (der Rohstein) sich auf dem Boden des Ofens ansammelt. Der Kupferstein wird aufs Neue geröstet, wobei ein Theil des Schwefels verbrennt, und bei Luftzutritt geschmolzen, wobei Kupferoxid und Kupfersulfid auf einander einwirken und Schwefeldioxid und Kupfer entstehen:

$$Cu_2S + 2CuO = 4Cu + SO_2.$$

Das so erhaltene Metall enthält noch Oxid, welches man dadurch entfernt, dass man das flüssige Kupfer mit einer Stange

von frischem Holze umrührt, wodurch sich Kohlenwasserstoffe entwickeln, welche reducirend wirken.

Das Kupfer besitzt eine eigenthümlich rothe Farbe und ist sehr dehnbar und zähe; ein 2 mm dicker Draht trägt ein Gewicht von 140 kg. Sein specifisches Gewicht ist 8,93; es schmilzt bei heller Rothgluth und ist bei Weissglühhitze etwas flüchtig; eine Flamme von Wasserstoff, welche man darüber leitet, brennt daher mit grünem Lichte.

Kupfer ist einer der besten Leiter für Wärme und Elektricität. An feuchter Luft bedeckt es sich nach und nach mit einer grünen Schicht von basischem Kupfercarbonat (edler Grünspan); in trockner Luft bleibt es bei gewöhnlicher Temperatur unverändert; beim Glühen aber bildet sich eine Schicht von Oxid (Kupferhammerschlag); Wasserdampf wird von glühendem Kupfer nicht zersetzt; Salzsäure löst das feinvertheilte Metall beim Erwärmen unter Wasserstoffentwickelung auf; erhitzt man es mit concentrirter Schwefelsäure, so entstehen Kupfersulfat und Schwefeldioxid. Am leichtesten wird es von Salpetersäure gelöst, wobei Stickoxid entweicht.

Kupfer bildet den Hauptbestandtheil mehrerer wichtigen Legirungen. Das gewöhnliche Messing besteht aus 2 Theilen Kupfer und 1 Theil Zink; es ist härter als Kupfer und lässt sich leichter bearbeiten; gewöhnlich werden 1 bis 2 Proc. Blei zugesetzt, welches zwar die Dehnbarkeit vermindert, aber die Legirung lässt sich dann leichter auf der Drehbank verarbeiten. Für Messingblech verwendet man eine an Zink reichere Legirung; das sogenannte Muntzmetall, welches zu Schiffsbeschlägen dient, enthält 60 Proc. Kupfer. Die moderne Bronze besteht aus Kupfer, Zink und Zinn; die antike Bronze ist zinkfrei. Das Kanonenmetall, die Glockenspeise und das Spiegelmetall sind Legirungen von Kupfer und Zinn in wechselnden Mengen (s. S. 158). Dieselben haben die Eigenschaft, beim langsamen Abkühlen hart und spröde zu werden; taucht man sie aber im glühenden Zustande in kaltes Wasser und kühlt sie dadurch rasch ab, so werden sie weich und hämmerbar.

Das Kupfer ist ein zweiwerthiges Element und bildet zwei Reihen von Verbindungen, welche sich von denen der vorhergehenden Metalle dadurch unterscheiden, dass in den einen, den Cupriverbindungen, 1 Atom Kupfer enthalten ist, in den Cuproverbindungen aber 2 Atome als zweiwerthige Gruppe auftreten. In den letzteren müssen demnach zwei der vier Verbindungseinheiten sich gegenseitig gesättigt haben. Die

Constitution der zwei Reihen lässt sich daher wie folgt darstellen:

Cuprichlorid	$Cu{<}^{Cl}_{Cl}$	Cuprochlorid	$\begin{matrix} Cu-Cl \\ \vert \\ Cu-Cl \end{matrix}$
Cuprioxid	$Cu{=}O$	Cuproxid	$\begin{matrix} Cu- \\ \vert \\ Cu- \end{matrix} O$

Cupriverbindungen.

Cuprioxid oder Kupferoxid, CuO, wird durch Oxidation des Kupfers beim Glühen oder durch Erhitzen von Kupfernitrat als schwarzes Pulver erhalten, welches an oxydirbare Körper bei höherer Temperatur leicht Sauerstoff abgiebt und deshalb zur Analyse kohlenstoffhaltiger Verbindungen (organische Analyse) im Laboratorium häufig benutzt wird. Kalilauge fällt aus der Lösung eines Cuprisalzes hellblaues Kupferhydroxid, $Cu(OH)_2$, welches beim Erwärmen leicht in Kupferoxid und Wasser zerfällt und daher sich schwärzt, wenn die Flüssigkeit gekocht wird.

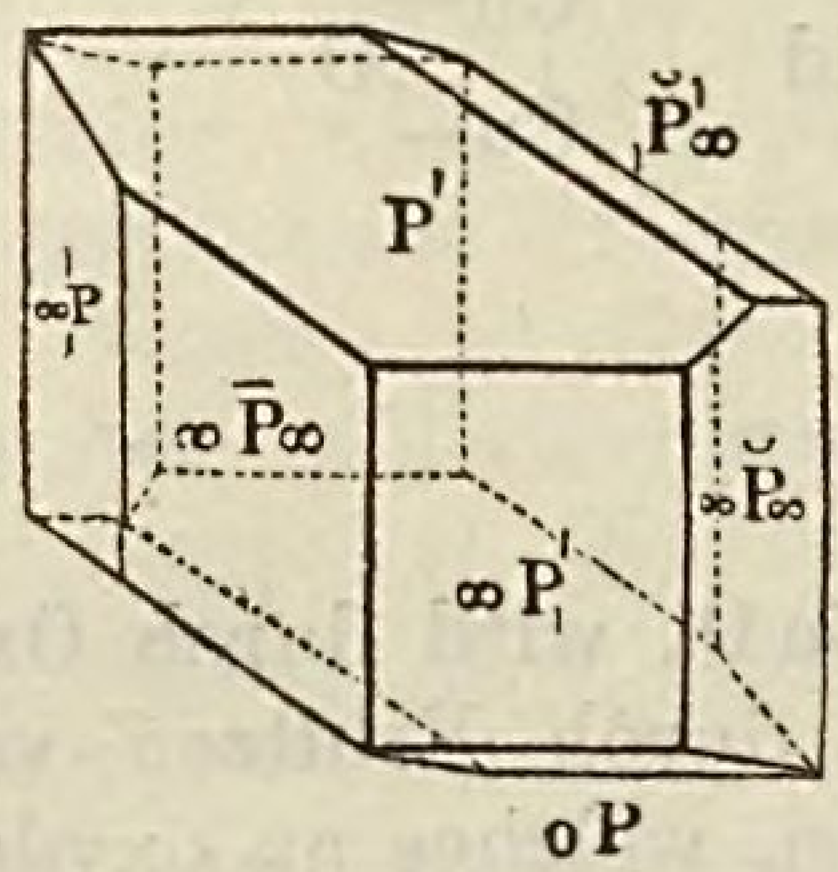
Kupfernitrat, $Cu(NO_3)_2 + 6H_2O$, ist ein schön blaues Salz, das in grossen Prismen krystallisirt und in Wasser sehr löslich ist. Man erhält dasselbe durch Auflösen von Kupfer oder Kupferoxid in Salpetersäure.

Kupferchlorid, $CuCl_2$, bildet sich, wenn Kupfer in Chlorgas erhitzt wird, als eine gelbliche Masse, welche sich mit grüner Farbe in Wasser löst; dieselbe Lösung erhält man durch Auflösen des Oxids in Salzsäure; beim Verdampfen giebt dieselbe grüne nadelförmige Krystalle, $CuCl_2 + 2H_2O$. Das Salz ist leicht in Wasser und Weingeist löslich; die weingeistige Lösung brennt mit schön grüner Flamme.

Kupfersulfat bildet grosse blaue triklinische Krystalle, $CuSO_4 + 5H_2O$, Fig. 64 a. f. S., welche unter dem Namen Kupfervitriol bekannt sind und fabrikmässig durch Auflösen von Kupferhammerschlag oder geröstetem Kupferkies in Schwefelsäure dargestellt werden. Dasselbe verliert beim Erhitzen sein Krystallisationswasser und zerfällt zu einem weissen Pulver, welches beim heftigen Glühen sich zersetzt, wobei schwarzes Oxid zurückbleibt. Das Salz findet vielfache Ver-

wendung in der Galvanoplastik, in der Färberei und Kattundruckerei, zur Darstellung von Schweinfurter Grün und anderer kupferhaltiger Farben. Setzt man zu einer Kupfervitriollösung überschüssiges Ammoniak, so erhält man eine prachtvoll tiefblaue Flüssigkeit, aus der sich auf Zusatz von Weingeist dunkelblaue Krystalle absetzen, welche die Zusammensetzung $CuSO_4 + 4NH_3 + H_2O$ haben. Erhitzt man dieselben, so entweichen Wasser und Ammoniak und es bildet sich zuerst Cuprammoniumsulfat, $SO_4Cu(NH_3)_2$, ein apfelgrünes Pulver, welches beim stärkeren Erhitzen in Kupfersulfat und Ammoniak zerfällt.

Fig. 64.



Alle Cuprisalze bilden ähnliche Verbindungen mit Ammoniak. So erhält man, wenn man Ammoniak über wasserfreies Kupferchlorid leitet, die Verbindung $CuCl_2 + 6NH_3$; leitet man dagegen Ammoniak zu einer gesättigt heissen Lösung des Chlorids, so scheidet sich beim Erkalten die Verbindung $CuCl_2 + 4NH_3 + H_2O$ in dunkelblauen Octoëdern ab. Beide Verbindungen verwandeln sich auf 150^0 erhitzt in ein grünes Cuprammoniumchlorid $(NH_3)_2CuCl_2$; diese Verbindung kann, wie das entsprechende Sulfat, betrachtet werden als ein Ammoniumsalz, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch ein Atom Kupfer ersetzt sind: $Cu\begin{cases}NH_3Cl\\NH_3Cl\end{cases}$.

Kupfercarbonat. Das normale Salz ist unbekannt; versetzt man eine Kupferlösung mit Pottaschelösung, so fällt ein grünes basisches Salz nieder, $CO\begin{cases}O\,Cu\,(OH)\\O\,Cu\,(OH)\end{cases}$. Dieselbe Verbindung kommt als schön grünes Mineral oder Malachit vor. Kupferlasur, $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$, ist ein anderes basisches Kupfercarbonat, das sich als schön blaues Mineral findet; seine Constitution entspricht dem des Bleiweisses (s. S. 205).

Kupferarsenit bildet die schöne grüne, unter dem Namen Scheele's Grün bekannte Malerfarbe, welche man durch Fällen einer Kupfervitriollösung mit einer Auflösung von Natriumarsenit darstellt.

Kupfersulfid, CuS, erhält man als schwarzen Niederschlag, wenn Schwefelwasserstoff in die Lösung eines Cupri-

salzes geleitet wird. Dieselbe Verbindung findet sich in der Natur in dunkelblauen, hexagonalen Krystallen und wird Kupferindig genannt.

Cuproverbindungen.

Cuproxid oder Kupferoxidul, Cu_2O, kommt als Rothkupfererz in rothen regulären Krystallen vor. Künstlich erhält man dasselbe durch Erhitzen von Kupferfeile mit Kupferoxid, oder wenn man eine Lösung von Kupfervitriol mit Traubenzucker versetzt, Kalilauge hinzufügt und kocht, wobei der Zucker reducirend wirkt, und das Oxid als hellrothes Pulver gefällt wird. Kupferoxidul färbt Glasflüsse prachtvoll rubinroth. Die davon sich ableitenden Salze sind farblos, färben sich aber an der Luft rasch grün oder blau durch Aufnahme von Sauerstoff.

Cuprochlorid oder Kupferchlorür, Cu_2Cl_2. Erwärmt man eine mit Salzsäure versetzte Lösung von Kupferchlorid mit Kupfer, so erhält man eine braune Flüssigkeit, aus der auf Zusatz von Wasser weisses Kupferchlorür gefällt wird. Dasselbe ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in Salzsäure, und diese Lösung hat die merkwürdige Eigenschaft, Kohlenoxid zu absorbiren. Der Luft ausgesetzt färbt sich das Kupferchlorür besonders im feuchten Zustande rasch grün durch Bildung von basischem Kupferchlorid:

$$Cu_2Cl_2 + H_2O + O = 2\,Cu\begin{cases}OH\\Cl\end{cases}.$$

Cuprochlorid ist bei sehr hoher Temperatur flüchtig und bildet einen Dampf, welcher das Volumgewicht 68,47 hat.

Kupferhydrid oder Kupferwasserstoff, Cu_2H_2, erhält man als gelblichen Niederschlag, wenn man eine Lösung von unterphosphoriger Säure zu einer warmen Kupfervitriollösung setzt. Beim Erhitzen giebt diese Verbindung Wasserstoff aus und in Chlorgas entzündet sie sich. Salzsäure verwandelt sie in Cuprochlorid:

$$Cu_2H_2 + 2\,HCl = Cu_2Cl_2 + 2\,H_2.$$

Die Kupfersalze sind starke Gifte. Man erkennt dieselben 1. an dem schwarzen, in Salzsäure unlöslichen, aber in verdünnter Salpetersäure löslichen Sulfide, 2. an dem blauen Hydroxide, welches beim Erwärmen sich schwärzt, 3. an der tief-

blauen Färbung durch Ammoniak und 4. daran, dass blankes Eisen in eine Kupferlösung getaucht sich mit einem rothen Ueberzug von metallischem Kupfer bedeckt:

$$CuSO_4 + Fe = Cu + FeSO_4.$$

Quecksilber.

Atomgewicht 199,8 = Hg (*Hydrargyrum*). — Volumgewicht 99,9.

Das Quecksilber findet sich gediegen, häufiger jedoch mit Schwefel verbunden als Zinnober in Almaden in Spanien, Idria in Illyrien, in der Rheinpfalz, in Californien, Mexiko, Peru, China und Japan. Man erhält das Metall daraus entweder durch Rösten, wobei der Schwefel verbrennt oder durch Erhitzen mit Kalk oder Eisenhammerschlag und fängt das sich verflüchtigende Metall in Thonröhren oder Kammern auf.

Quecksilber ist das einzige Metall, welches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist; es ist silberweiss und hat bei 0° das specifische Gewicht 13,596. Bei —40° erstarrt es und krystallisirt in regulären Octoëdern; das feste Quecksilber ist dehnbar und lässt sich aushämmern; sein specifisches Gewicht ist 14,4. Das Quecksilber siedet bei 350°, verflüchtigt sich aber langsam schon bei der gewöhnlichen Temperatur; sein Dampf ist farblos und 6,976 mal schwerer als Luft, und 99,9 mal schwerer als Wasserstoff; sein Molecül besteht demnach, wie das des Cadmiums, aus einem Atom.

Reines Quecksilber bleibt in trockner und feuchter Luft unverändert; aber über 300° erhitzt nimmt es Sauerstoff auf und verwandelt sich langsam in rothes Oxid. Mit Chlor, Brom, Jod und Schwefel verbindet es sich direct. Von Salzsäure wird es nicht angegriffen; mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, entstehen Schwefeldioxid und Quecksilbersulfat; von Salpetersäure wird es leicht gelöst.

Die ausgedehnteste Anwendung findet das Quecksilber zur Ausziehung von Silber und Gold aus ihren Erzen; ausserdem wird es zu chemischen und physikalischen Zwecken, beim Vergolden, und mit Zinn amalgamirt zur Belegung der Glasspiegel gebraucht. Quecksilber und seine Verbindungen sind giftig und finden als wichtige Medicamente Verwendung. Das Quecksilber ist zweiwerthig und bildet analog dem Kupfer zwei Reihen von Verbindungen.

Mercuriverbindungen.

Quecksilberoxid, HgO, erhält man durch vorsichtiges Erhitzen von Quecksilbernitrat oder längeres Erhitzen des Metalles auf 300° bei Luftzutritt als ein krystallinisches rothes Pulver. Kalilauge fällt aus der Lösung eines Mercurisalzes das Oxid als ein gelbes amorphes Pulver.

Mercurinitrat, $Hg(NO_3)_2$, bildet sich, wenn Quecksilber mit überschüssiger Salpetersäure erwärmt wird, oder wenn man das rothe Oxid in Salpetersäure löst.

Mercurichlorid oder Aetzsublimat, $HgCl_2$, stellt man im Grossen dar durch Erhitzen eines innigen Gemisches von Kochsalz und Quecksilbersulfat, $HgSO_4$; das Chlorid sublimirt als eine krystallinische Masse. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man Quecksilber in Chlorgas erhitzt. Es ist in Wasser löslich und krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung in langen rhombischen Krystallen; es schmilzt bei 265° und siedet bei 295°; sein Dampf hat das Volumgewicht 135,3. Das Sublimat ist eines der heftigsten Metallgifte. Ammoniak fällt aus seiner Lösung einen weissen Körper, den sogenannten weissen Präcipitat oder Mercurammoniumchlorid, NH_2HgCl:

$$2NH_3 + HgCl_2 = NH_4Cl + NH_2HgCl.$$

Mercurisulfid, HgS, kommt natürlich als Zinnober vor und wird im Grossen dargestellt durch Sublimation eines innigen Gemisches von Schwefel und Quecksilber. Auch auf nassem Wege erhält man diese Verbindung, wenn man Schwefel und Quecksilber mit Kalilauge längere Zeit zusammenreibt. Schwefelwasserstoff fällt aus der Lösung eines Mercurisalzes schwarzes, amorphes Sulfid, welches durch Sublimation roth und krystallinisch wird.

Mercuroverbindungen.

Die wichtigste derselben ist das Mercurochlorid oder Calomel, Hg_2Cl_2; man erhält dasselbe, indem man 4 Theile Sublimat mit 3 Theilen Quecksilber innig zusammenreibt und

das Gemisch in Glasgefässen sublimirt, als strahlig krystallinische Masse, welche fein zerrieben und mit Wasser wohl ausgewaschen wird, um Spuren von anhängendem Sublimat zu entfernen.

Der Calomeldampf hat das Volumgewicht 117,6 und besteht daher wahrscheinlich aus einem Gemische gleicher Raumtheile von Quecksilberdampf und Quecksilberchloriddampf, die sich beim Erkalten wieder vereinigen; diese Annahme findet eine Stütze in der Beobachtung, dass nichtflüchtige Mercuroverbindungen beim Erhitzen leicht in Quecksilber und eine Mercuriverbindung zerfallen und dass, wenn reiner Calomel sublimirt wird, das Sublimat stets etwas freies Quecksilber und Aetzsublimat enthält.

Mercuronitrat, $Hg_2(NO_3)_2$, entsteht, wenn man überschüssiges Quecksilber in der Kälte mit verdünnter Salpetersäure behandelt; aus seiner Auflösung fällt Salzsäure, oder ein lösliches Chlorid, Calomel als unlösliches weisses Pulver.

Mercuroxid oder Quecksilberoxidul, Hg_2O, ist ein schwarzes Pulver, das sich durch Einwirkung von Kalilauge auf Calomel oder Mercuronitrat bildet; dem Licht ausgesetzt oder auf 100° erhitzt, zerfällt es in Quecksilber und das rothe Oxid.

Die Quecksilberverbindungen erkennt man an den folgenden Reactionen. Mit Natriumcarbonat in einer Glasröhre erhitzt geben dieselben Quecksilber, welches in metallischen Kügelchen sublimirt; Schwefelwasserstoff fällt aus ihren Lösungen schwarzes Sulfid, welches von Salpetersäure nicht zersetzt wird; bringt man blankes Kupferblech in eine Quecksilberlösung, so schlägt sich darauf feinvertheiltes Quecksilber nieder als grauer Ueberzug, welcher beim Reiben metallglänzend wird.

Die löslichen Mercuroverbindungen werden von Kalilauge schwarz und von Salzsäure weiss gefällt; in Mercurilösungen erzeugt Kalilauge einen gelben Niederschlag und Kaliumjodid fällt aus denselben Quecksilberjodid, HgJ_2, als schön scharlachrothes Pulver.

Silber.

Atomgewicht 107,66 = Ag *(Argentum)*.

Das Silber ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt; es kommt gediegen vor, sowie verbunden mit Schwefel als Sil-

berglanz, Ag_2S, und mit Schwefel, Arsen und Antimonsulfid in verschiedenen Mineralien, wie Rothgültigerz, Fahlerz, Sprödglaserz u. s. w.; als Silberchlorid oder Hornsilber, $AgCl$, Silberbromid, $AgBr$, u. s. w. Ausserdem enthält fast aller Bleiglanz kleine Mengen von Silber, welches in das daraus dargestellte Blei übergeht und aus diesem mit Vortheil ausgezogen werden kann, selbst wenn dasselbe nur $1/_{100}$ Proc. enthält. Das Verfahren, welches man dabei anwendet, gründet sich darauf, dass eine Legirung von Blei und Silber leichter schmilzt, als reines Blei; lässt man daher das geschmolzene Metall erkalten, so scheidet sich zuerst reines Blei krystallinisch aus, welches man ausschöpft; die rückständige Legirung wird wiederholt auf dieselbe Weise behandelt, bis sie 1 Proc. Silber enthält, und das silberreiche Blei der Treibarbeit unterworfen, welche darin besteht, dass man in einem Flammofen auf einem vertieften Herde (der Capelle), der aus einer porösen Masse (Knochen- oder Holzasche) verfertigt ist, schmilzt und mittelst eines Gebläses Luft darauf leitet. Das Blei wird oxydirt, das Oxid (Bleiglätte) schmilzt und wird zum Theil von der Capelle eingesaugt, zum Theil läuft es ab; gegen das Ende der Operation, wenn nur noch eine geringe Menge von Blei vorhanden ist, ist das geschmolzene Metall mit einer dünnen Schicht von Bleioxid überzogen; zuletzt zerreisst dieser in den Farben des Regenbogens schillernde Schleier, und es erscheint dann die glänzende Oberfläche des Silbers; man nennt diese Erscheinung den Silberblick; derselbe zeigt an, dass die Operation zu Ende ist.

In Mexiko, Peru und Chili wendet man den Amalgamationsprocess an, bei dem alle Röstoperationen vermieden werden, welche die Holzarmuth dieser Länder nicht gestattet. Die feingemahlenen Erze werden mit Wasser zu einem Brei angerührt, zu dem man Kochsalz setzt, das man mit der Erzmasse dadurch innig mischt, dass man dieselbe durch Maulthiere, welche man darin herumtreibt, zertreten lässt; dann setzt man gerösteten Kupferkies, den sogenannten Magistral, zu, dessen Wirkung auf einem Gehalt an Kupfervitriol beruht, lässt wieder durch Treten innig mischen und fügt nach und nach Quecksilber hinzu. Der Kupfervitriol setzt sich mit dem Kochsalz zu Kupferchlorid und Natriumsulfat um; das Kupferchlorid wirkt auf das vorhandene metallische Silber ein unter Bildung von Silberchlorid und Kupferchlorür, und das letztere

zerlegt sich mit dem Silbersulfid und verwandelt dasselbe ebenfalls in Silberchlorid:

$$2\,CuCl_2 + 2\,Ag = Cu_2Cl_2 + 2\,AgCl$$
$$Cu_2Cl_2 + Ag_2S = Cu_2S + 2\,AgCl.$$

Das Quecksilber verbindet sich sodann mit dem Chlor; das Silber wird frei und löst sich in dem überschüssigen Quecksilber auf. Man schlämmt die Masse dann mit Wasser, sammelt das Silberamalgam auf und zerlegt es durch Destillation. Bei diesem Processe entstanden früher häufig grosse Verluste dadurch, dass das Quecksilber sich zum Theil mit Sauerstoff oder dem Schwefel der Erze verband, wodurch es eine pulverige oder „mehlige“ Beschaffenheit annahm und dann nicht mehr weiter einwirkte; man vermeidet dies jetzt durch Zusatz von 1 bis 2 Proc. Natrium, welches sich viel leichter mit Sauerstoff im Schwefel verbindet als Quecksilber und dadurch verhindert, dass das letztere mehlig wird.

Die amerikanische Amalgamation wurde früher in modificirter Form auch in Deutschland angewandt, und in Colorado wendet man für arme Erze das obige, für reiche aber das verbesserte deutsche an, welches darin besteht, dass man die Erze mit Kochsalz röstet, wodurch Silberchlorid entsteht; die geröstete Masse wird dann zusammen mit Wasser und Eisenabfällen in Fässer gebracht, die man um eine Axe rotiren lässt. Das Eisen wirkt auf das Silberchlorid zersetzend ein, es entstehen Eisenchlorid und metallisches Silber, das man durch Quecksilber auszieht.

Die in Europa, namentlich im Harz- und Erzgebirge, vorkommenden Silbererze sind kupferhaltig; man erhält aus denselben jetzt das Silber, indem man durch Rösten und Schmelzen ähnlich wie bei der Gewinnung des Kupfers einen Kupferstein darstellt, welcher aus Silbersulfid, Kupfersulfid und Eisensulfid besteht, denselben durch starkes Erhitzen bei Luftzutritt im Flammofen oxydirt und die geröstete Masse, welche, neben Eisenoxid und Kupferoxid, Silbersulfat enthält, mit Wasser behandelt und aus der wässerigen Lösung das Silber durch Kupfer ausfällt.

Silber ist ein rein weisses, stark glänzendes Metall, welches weder von feuchter noch trockner Luft oxydirt wird; im geschmolzenen Zustande hat es die eigenthümliche Eigenschaft, Sauerstoff zu absorbiren, und nimmt in reinem Sauerstoff sein 22faches Volum auf. Beim Erstarren giebt es das Gas wieder

ab, wobei das noch flüssige Metall umhergeschleudert wird; eine Erscheinung, die man das Spratzen des Silbers nennt.

Das Silber ist bei sehr hoher Temperatur flüchtig und kann vermittelst des Knallgasgebläses destillirt werden, wobei es einen hellblauen Dampf giebt; es ist der beste Leiter für Wärme und Elektricität und so dehnbar, dass 1 g zu einem Draht von 2600 Meter Länge ausgezogen werden kann. Mit Schwefel geht es sehr leicht Verbindung ein; silberne Gegenstände laufen deshalb in schwefelwasserstoffhaltiger Luft an. Von Chlor wird es in der Kälte angegriffen; concentrirte Schwefelsäure wirkt darauf beim Erhitzen wie auf Kupfer ein; von warmer verdünnter Salpetersäure wird es rasch gelöst unter Entweichen von Stickoxid und Bildung von Silbernitrat.

Silberlegirungen. Reines Silber ist zu weich, um zu Münzen und Schmucksachen verarbeitet zu werden; ein kleiner Zusatz von Kupfer erhöht die Härte, ohne die schön weisse Farbe zu beeinflussen. Die deutschen Münzen enthalten 10 Proc. Kupfer; ebenso die grösseren österreichischen und französischen Silbermünzen, die englischen dagegen nur 7,5 Proc.

Silber geht mit Sauerstoff drei Verbindungen ein:

Das Silbertetrantoxid oder Silberoxidul, Ag_4O, ist ein schwarzes Pulver, welches sehr unbeständig ist und leicht in Silber und Silberoxid zerfällt; das Silberoxid, Ag_2O, ist eine starke Base; man erhält es als braunen Niederschlag, wenn man zu einer Lösung von Silbernitrat Kalilauge fügt; es ist etwas in Wasser löslich, und die Lösung hat eine alkalische Reaction. Von Ozon wird das Silber leicht oxydirt, wobei schwarzes, krystallinisches Silberdioxid, Ag_2O_2, entsteht. Dasselbe entwickelt mit Salzsäure Chlor und löst sich in wässerigem Ammoniak unter heftiger Entwickelung von Stickstoff und Bildung von Silberoxid.

Silbernitrat, $AgNO_3$, erhält man durch Auflösen von Silber in mässig concentrirter Salpetersäure und Abdampfen der Lösung in durchsichtigen, tafelförmigen Krystallen des rhombischen Systems; es löst sich in seinem gleichen Gewichte kalten und dem halben Gewichte kochenden Wassers und in 4 Theilen kochendem Weingeist. Beim Erhitzen schmilzt das Salz; in Stängelchen gegossen ist es unter dem Namen Höllenstein bekannt.

Im Sonnenlichte, und namentlich wenn es mit organischen Körpern in Berührung ist, schwärzt es sich, indem sich etwas zersetzt; es färbt daher die Haut schwarz; man benutzt es wegen dieser Eigenschaft, um Leinwand zu zeichnen.

Silberchlorid, AgCl, findet sich als Mineral unter dem Namen Hornsilber; man erhält es als weissen käsigen Niederschlag, wenn man eine Silberlösung mit Salzsäure oder Kochsalz versetzt. In Berührung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure wird es leicht zu Silber reducirt; dem Tageslichte ausgesetzt nimmt es eine violette Farbe an, die bei weiterer Einwirkung des Lichtes immer dunkler wird; es erleidet dabei Zersetzung, indem etwas Chlor entweicht; diese Veränderung geht schneller vor sich, wenn organische Körper gegenwärtig sind, und hierauf beruht die Anwendung desselben in der Photographie.

Das Silberchlorid schmilzt bei 260^0 und erstarrt beim Erkalten zu einer zähen, hornartigen Masse; bei höherer Temperatur ist es flüchtig. In Wasser ist es unlöslich; es löst sich aber in concentrirter Salzsäure und in Kochsalzlösung bemerklich auf. Sehr leicht wird es von Ammoniak aufgelöst, so wie von einer Lösung von Natriumthiosulfat; man benutzt daher in der Photographie die letztere Flüssigkeit zum Fixiren der Bilder, indem sie das vom Licht nicht veränderte Chlorsilber auflöst und dadurch das Bild bleibend macht.

Silberbromid, AgBr, kommt ebenfalls als Mineral in Amerika vor; als einen gelblichen, dem Silberchlorid in allen Eigenschaften ähnlichen Niederschlag erhält man es, wenn man ein lösliches Bromid zu einer Silberlösung fügt; in Ammoniak löst es sich schwieriger als Silberchlorid.

Silberjodid, AgJ. Von concentrirter Jodwasserstoffsäure wird Silber leicht unter Wasserstoffentwickelung aufgelöst und beim Erkalten der Lösung scheidet sich Silberjodid in gelblichen, regelmässigen Octoëdern aus; fällt man eine Silberlösung mit einem löslichen Jodid, so erhält man es als gelbliches Pulver, welches in Ammoniak fast unlöslich ist, aber leicht von einer Lösung von Natriumthiosulfat aufgenommen wird; es kommt in Amerika als Mineral vor.

Silbersulfid, Ag_2S, bildet in Würfeln krystallisirt den Silberglanz; als schwarzes Pulver erhält man es durch

Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung eines Silbersalzes.

Bertholett's Knallsilber, eine Verbindung, die Stickstoff und Silber enthält, deren Zusammensetzung aber nicht genau bekannt ist, erhält man als schwarzes Pulver, wenn man gefälltes Silberoxid mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit behandelt. Dieser Körper explodirt mit der furchtbarsten Heftigkeit, selbst im feuchten Zustande, wenn man ihn mit einem harten Körper reibt, und im trockenen Zustande genügt oft die Berührung mit einer Feder.

Das Silber wird gewöhnlich als einwerthiges Element betrachtet. Da aber viele seiner Verbindungen grosse Aehnlichkeit mit entsprechenden Cuproverbindungen haben und mit denselben isomorph sind, so ist es sehr wahrscheinlich, dass Silber ein zweiwerthiges Metall ist. Hierfür spricht auch die Existenz des Silbersuboxides, um so mehr, da man auch das entsprechende Kupfersuboxid kennt. Die Constitution dieser Verbindungen wäre demnach:

Silberchlorid	$\begin{array}{l} Ag\,Cl \\ \vert \\ Ag\,Cl \end{array}$	Cuprochlorid	$\begin{array}{l} Cu\,Cl \\ \vert \\ Cu\,Cl \end{array}$
Silberoxid	$\begin{array}{l} Ag \\ \vert \\ Ag \end{array} > O$	Cuproxid	$\begin{array}{l} Cu \\ \vert \\ Cu \end{array} > O$
Silbersuboxid	$\begin{array}{l} Ag - Ag \\ \vert \\ Ag - Ag \end{array} > O$	Kupfersuboxid	$\begin{array}{l} Cu - Cu \\ \vert \\ Cu - Cu \end{array} > O.$

Die Gegenwart von Silber in einer Lösung kann sehr leicht nachgewiesen werden; Salzsäure fällt daraus einen käsigen Niederschlag von Silberchlorid, welches in Salpetersäure unlöslich ist, sich aber leicht in Ammoniak löst. Bringt man in eine Silberlösung Zink, Eisen, Kupfer oder Quecksilber, so schlägt sich Silber nieder. Vor dem Löthrohr auf Kohle geben die Silberverbindungen weisse, geschmeidige Körner von reinem Silber.

Metalle der Cergruppe.

Scandium	Yttrium
Lanthan	Terbium
Cer	Erbium
Didym	Ytterbium

Diese Elemente finden sich in verschiedenen Mineralien, welche vorzüglich in Skandinavien, Sibirien, den Vereinigten Staaten und Grönland vorkommen, wie Gadolinit, Cerit und Orthit, welche Silicate sind, während Euxenit und Samarskit hauptsächlich aus Salzen der Niobsäure bestehen, und Ytterspath ein Phosphat ist.

Cer, Lanthan und Didym sind im freien Zustande dargestellt worden; sie sind eisengrau und geschmeidig; Cer ist leicht entzündlich und verbrennt mit einem Licht, welches noch glänzender als das des Magnesiums ist. Alle diese Metalle bilden basische Sesquioxide und ihre Sulfate verbinden sich mit Kaliumsulfat zu Doppelsalzen, wie $C_2(SO_4)_3, K_2SO_4$, von welchen die der in der ersten Reihe aufgeführten Metalle in Wasser fast unlöslich und die der anderen löslich sind. Die Salze des Didyms und Erbiums sind rosenroth bis violett gefärbt. Cer bildet auch ein schwach basisches Dioxid, CeO_2, dessen Salze wie $Ce(SO_4)_2$ eine gelbe oder röthliche Farbe haben.

Metalle der Aluminiumgruppe.

Aluminium. Indium. Gallium.

Aluminium.

Atomgewicht 27,3 = Al.

Aluminium ist ein Hauptbestandtheil der krystallinischen Silicate, sowie der Schiefergebirge, des Thons, Mergels u. s. w. Man erhält das Metall durch Erhitzen von Aluminiumchlorid

mit Natrium; dasselbe ist glänzend silberweiss und geschmeidig. Man stellt es im Grossen dar und verwendet es wegen seiner Leichtigkeit (specifisches Gewicht 2,67) und seines hübschen Glanzes zu Schmucksachen, optischen Instrumenten u. s. w.

Aluminiumoxid oder Alaunerde, Al_2O_3, ist das einzige bekannte Oxid dieses Metalls und findet sich krystallisirt als Korund, ein sehr hartes Mineral, welches das specifische Gewicht 3,9 hat und dessen gefärbte Varietäten den Saphir und Rubin bilden; der unreine Korund ist unter dem Namen Smirgel bekannt. Setzt man Ammoniak zu der Lösung eines Aluminiumsalzes, so erhält man einen weissen gallertartigen Niederschlag von Aluminiumhydroxid, $Al_2(OH)_6$, welches beim starken Erhitzen sich unter Verlust von Wasser in ein weisses amorphes Pulver von Alaunerde verwandelt. Die reine Alaunerde schmilzt nur im Knallgasgebläse und wird im geschmolzenen Zustande von Säuren gar nicht, als amorphes Pulver nur langsam angegriffen; das Hydroxid dagegen löst sich leicht, sowohl in verdünnten Säuren, als auch in Kali- und Natronlauge. Alaunerde ist eine schwache Basis; die Lösungen der Salze reagiren sauer und schmecken süsslich zusammenziehend. Einige derselben werden in der Färberei und Kattundruckerei vielfach als Beizmittel angewandt, indem die Alaunerde die Eigenschaft hat, mit vielen organischen Farbstoffen unlösliche Verbindungen (Lackfarben) zu bilden, welche in den Poren des Zeuges fixirt, sich nicht durch Waschen entfernen lassen.

Aluminiumchlorid, Al_2Cl_6, erhält man durch Erhitzen eines innigen Gemisches von Kohle und Alaunerde in einem Strome von Chlorgas als eine weisse krystallinische Masse, welche sich destilliren lässt und deren Dampf das Volumgewicht 133,4 hat; es ist sehr löslich in Wasser und zerfliesst in feuchter Luft.

Aehnlich verhalten sich die Verbindungen mit Brom, Jod und Fluor. Aluminiumnatriumfluorid, $Al_2Fl_6 + 6\,NaF$, kommt als Mineral unter dem Namen Kryolith in mächtigen Massen in Grönland vor und kann statt des Chlorides zur Darstellung des Metalles benutzt werden.

Aluminiumsulfat, $Al_2(SO_4)_3$, wird im Grossen dargestellt durch Erhitzen von Thon mit concentrirter Schwefelsäure; es wird statt des Alauns in der Färberei verwendet; das im Handel vorkommende Salz enthält häufig Kieselsäure und andere aus dem Thon herstammende Beimischungen. Mit Kalium-

sulfat und Ammoniumsulfat bildet es Doppelsalze, welche unter dem Namen Alaun bekannt sind; dieselben sind die einzigen Salze des Aluminiums, welche gut krystallisiren und daher leicht rein erhalten werden können. Der Kaliumalaun, $Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24H_2O$, krystallisirt in grossen regulären Octoëdern und wurde früher hauptsächlich aus Alaunschiefer dargestellt, einem schieferigen Thon, welcher Steinkohle oder Braunkohle und Eisenkies, FeS_2, enthält; durch Rösten wird die letztere Verbindung oxydirt, und verwandelt sich der Luft ausgesetzt in Gegenwart von Wasser in Schwefelsäure, welche das Aluminiumsilicat zersetzt; durch Auslaugen erhält man eine concentrirte Lösung von Aluminiumsulfat, zu der man eine Lösung eines Kaliumsalzes fügt, worauf man den Alaun auskrystallisiren lässt. Alaun wird auch im Grossen fabricirt, indem man gerösteten, kohlenhaltigen Schieferthon mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, und in diese Flüssigkeit den Dampf des Ammoniakwassers der Gasfabriken einbläst. Der so erhaltene Ammoniumalaun wurde bis vor Kurzem in grossen Mengen in England dargestellt; seitdem aber durch Bearbeitung des Stassfurter Abraumsalzes der Preis der Kaliumsalze sehr gefallen ist, so stellt man jetzt aus dem Schieferthon gewöhnlich Kaliumalaun dar. Man kennt eine Reihe von Salzen, welche dieselbe Krystallform und entsprechende Zusammensetzung wie Alaun haben, die aber anstatt Aluminium die isomorphen Metalle Eisen, Chrom und Mangan enthalten; dieselben werden mit dem allgemeinen Namen Alaune bezeichnet. Hat man mehrere derselben in einer Lösung zusammen, so krystallisiren dieselben daraus zusammen in denselben Krystallen aus und lassen sich auf diese Weise nicht trennen. Die verschiedenen Arten von Thon sind wasserhaltige Aluminiumsilicate, welche durch Verwitterung von Feldspath und ähnlicher Felsarten entstanden sind; die Formel des Feldspathes ist $AlKSi_3O_8 = Al_2O_3 . K_2O . 6SiO_2$; beim Verwittern bilden sich lösliche Kaliumsalze, welche vom Wasser ausgewaschen werden, und Thon bleibt zurück; der reinste Thon ist der Porcellanthon oder Kaolin, welcher frei von Eisen und anderen Beimengungen ist. Dem Feldspathe ähnliche Doppelsilicate von Aluminium und den Alkali- und Erdalkalimetallen treten sehr häufig als schön krystallisirte Mineralien auf, wie Granat, Idokras, Glimmer u. s. w. Einige natürlich vorkommende Silicate, wie Stilbit und Analcim, enthalten Krystallwasser und werden Zeolite genannt.

Die löslichen Aluminiumsalze lassen sich daran erkennen, dass sie mit Ammoniak einen Niederschlag geben, welcher sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels nicht löst, aber in Natronlauge löslich ist. Erhitzt man eine Aluminiumverbindung, mit der Lösung eines Kobaltsalzes befeuchtet, auf Kohle vor dem Löthrohr, so färbt sie sich schön blau.

Glas, Porcellan und Thonwaaren.

Die Silicate der Alkalimetalle sind in Wasser löslich; die der Erdalkalimetalle sind unlöslich und krystallinisch, werden aber durch Säuren zersetzt; eine Verbindung der beiden Arten dagegen wird weder von Wasser noch von Säuren angegriffen, sie ist amorph und wird Glas genannt. Die verschiedenen Arten von Glas, welche technisch verwendet werden, unterscheiden sich durch ihre chemische Zusammensetzung und zeigen entsprechend derselben verschiedene Eigenschaften. Man unterscheidet:

1. Natronglas, welches aus Natrium- und Calciumsilicat besteht und zu Fensterglas, Flaschen, chemischen Apparaten u. s. w. benutzt wird.

2. Kaliglas oder böhmisches Glas, welches Kalium anstatt Natrium enthält; dasselbe ist schwerer schmelzbar als das Natronglas und wird zu Luxusgegenständen sowohl als zu chemischen Geräthschaften, welche Glühhitze ertragen müssen, wie Verbrennungsröhren, verarbeitet.

3. Bleiglas oder Flintglas enthält Kalium- und Bleisilicate; dasselbe hat ein hohes specifisches Gewicht, ist leicht schmelzbar und stark lichtbrechend und wird zu optischen Zwecken und zu Luxusgegenständen benutzt; in England werden aus demselben allgemein die im Haushalte nöthigen Glasgefässe dargestellt.

4. Gemeines grünes Glas ist ein unreines Gemisch der Silicate von Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Aluminium, Eisen u. s. w. und wird für solche Zwecke verwendet, bei denen weder auf Feinheit noch Farbe des Glases etwas ankommt. Zu seiner Darstellung verwendet man gewöhnlichen Sand und Kalkstein, Kochsalz, Feldspath führende Gesteine, wie Basalt, Trachyt u. s. w. oder auch Schlacken.

Die Darstellung der feineren Glassorten verlangt eine sorgfältige Auswahl reiner Materialien sowohl, als Sorgfalt in der Darstellung; gewöhnlich setzt man zu dem Gemische ein Viertel oder die Hälfte seines Gewichtes Glasscherben von derselben Sorte. Die fertigen Glaswaaren müssen sehr langsam in besonderen Oefen abgekühlt werden; rasch gekühltes Glas ist ausserordentlich spröde und zerbrechlich; dies rührt davon her, dass die einzelnen Theile beim raschen Erkalten sich unregelmässig zusammenziehen und in einer gewissen Spannung verharren. Die folgende Tabelle giebt die Zusammensetzung verschiedener Glassorten:

	Französisches Bouteillenglas	Böhmisches Spiegelglas	Deutsches weisses Hohlglas	Englisches Krystallglas
Kieselerde	59,6	76,0	78,4	51,4
Kali	3,2 (Kali und Natron)	15,0	—	9,4
Natron		—	13,9	—
Bleioxid	—	—	—	37,4
Kalk	18,0	8,0	7,1	—
Magnesia	7,0	—	—	—
Alaunerde	6,8	1,0 (Alaunerde und Eisenoxid)	0,6	2,0
Eisenoxid	4,4			
Manganoxid	0,4	—	—	—
	99,4	100,0	100,0	100,2

Gefärbte Gläser bilden sich, wenn gewisse Metalloxide in kleiner Menge im geschmolzenen Glase aufgelöst werden. So verdankt das grüne Flaschenglas seine Farbe dem Eisenoxidul, die Oxide des Mangans färben das Glas violett. Um reines weisses Glas zu erzeugen, setzt man etwas Braunstein hinzu; es ist nämlich sehr schwierig, ganz eisenfreie Materialien zu erhalten, und das Glas würde grünlich gefärbt sein, wenn nicht diese Farbe durch das complementäre Violett, welches der Braunstein erzeugt, aufgehoben würde. Zu demselben Zwecke setzt man Arsenoxid zu, welches das Eisenoxidul höher oxydirt und dadurch die grüne Färbung verhindert. Unechte Edelsteine stellt man aus leichtflüssigem, stark glänzendem und lichtbrechendem Bleiglanze dar; Kobaltoxid färbt dasselbe blau wie Saphir, Eisenoxid gelb wie Topas, Kupferoxidul rubinroth, Chromoxid smaragdgrün u. s. w.

Porcellan- und Thonwaaren bestehen aus gebranntem Thon, einem mehr oder weniger reinen Aluminiumsilicat; dieselben

werden mit einer Glasur, d. i. einem bei hoher Temperatur schmelzbaren Glase überzogen, um das sonst poröse Material wasserdicht zu machen und ihm zugleich mehr Stärke zu verleihen. Zu den feineren Porcellansorten verwendet man den reinsten weissen Kaolin, mit dem man gepulverten Feldspath und häufig auch etwas Kreide und feinen Quarzsand mischt, welche beim Brennen schmelzen und die Masse durchscheinend machen; die gebrannten Gefässe werden mit einer Glasur von Feldspath überzogen, indem man dieselben in Wasser, in welchem feingepulverter Feldspath aufgerührt ist, taucht; die poröse Masse saugt Wasser auf und bedeckt sich mit einer Schichte des Pulvers, welches nach dem Trocknen durch ein zweites Brennen verglast wird. Porcellangefässe werden bei chemischen Arbeiten vielfach gebraucht, da deren Glasur von Säuren nicht angegriffen wird. Steinzeug und gewöhnliche Töpferwaaren werden mit einer sogenannten Salzglasur überzogen, die man dadurch erhält, dass man in den Töpferofen Kochsalz wirft, welches verdampft und in Berührung mit dem Thon und Wasserdampf Chlorwasserstoff und schmelzbares Natrium-Aluminium-Silicat bildet, welches die Waare mit einer dünnen Schicht überzieht; statt dieser Glasur wendet man häufig auch ein leicht schmelzbares Bleiglas an.

Die unter dem Namen Ultramarin bekannte blaue Farbe erhält man durch Erhitzen eines Gemisches von Porzellanthon, calcinirter Soda, Schwefel und Holzkohle; dieselbe enthält ein Natrium-Aluminium-Silicat, verbunden mit einem Sulfid des Natriums; verdünnte Säuren zersetzen dieselbe unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel und Kieselsäure. Dieselbe Verbindung findet sich als seltenes Mineral, welches den Namen Lasurstein führt.

Indium.

Atomgewicht 113,4 = In.

Dieses seltene Metall wurde 1863 von Reich und Richter in der Zinkblende von Freiberg aufgefunden und ist seitdem auch in anderen Zinkerzen nachgewiesen worden. Es ist ein weiches, zähes silberweisses Metall, welches bei 176^0 schmilzt und bei einer hohen Temperatur sich verflüchtigt und mit schön blauer Flamme zu Indiumsesquioxid, In_2O_3, ver-

brennt. Das Sulfat bildet mit Ammoniumsulfat einen in regulären Octoëdern krystallisirenden Alaun:

$$In_2(SO_4)_3 + (NH_4)_2SO_4 + 24H_2O.$$

Das Spectrum des Indiums ist ausgezeichnet durch eine sehr helle und eine schwächere blaue Linie.

Gallium, Ga.

Dieses Element entdeckte Lecoq de Boisbaudran im Sommer 1875 in einer Zinkblende von den Pyrenäen und fand es dann auch in anderen Zinkerzen, aber bis jetzt nur immer in äusserst geringer Menge. Es ist ein bläulichweisses Metall, welches schon bei 30,1^0 schmilzt, sich bei Rothgluth nicht verflüchtigt und nur oberflächlich oxydirt. Sein Atomgewicht ist noch nicht ermittelt; dass es dem Aluminium nahe verwandt ist, ergiebt sich daraus, dass es mit Ammoniumsulfat einen Alaun bildet. Sein Chlorid giebt in der Flamme erhitzt ein Spectrum, das eine schwache violette Linie zeigt; verflüchtigt man es oder ein anderes Salz durch den elektrischen Funken, so erhält man ein aus zwei glänzenden violetten Linien bestehendes Spectrum.

Metalle der Eisengruppe.

Mangan.	Kobalt.
Eisen.	Nickel.

Mangan.

Atomgewicht 54,8 = Mn.

Das Mangan kommt fast nur mit Sauerstoff verbunden vor. Erhitzt man ein Oxid desselben mit Kohle auf eine sehr hohe Temperatur, so erhält man das Metall, welches im reinen Zustande röthlichweiss, spröde und so hart ist, dass es Glas ritzt. Es oxydirt sich an der Luft rasch und zerfällt zu Pulver;

Wasser wird von demselben schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, weshalb man es wie die Alkalimetalle unter Steinöl aufbewahren muss. Das Mangan ist schwach magnetisch und verbindet sich wie das Eisen mit Kohlenstoff und Silicium; für sich findet es keine Verwendung; aber eine Legirung von Mangan und Eisen wird im Grossen gewonnen und bei der Darstellung von Stahl benutzt. Mit Sauerstoff geht Mangan verschiedene Verbindungen ein.

Manganmonoxid oder Manganoxidul, MnO, ist ein grünliches Pulver, welches man durch Glühen des Carbonats unter Ausschluss von Luft oder durch Erhitzen der höheren Oxide im Wasserstoffstrome erhält, und welches an der Luft namentlich beim Erhitzen rasch Sauerstoff aufnimmt und sich in ein höheres Oxid verwandelt. Es ist eine starke Base und bildet mit den Säuren eine Reihe von Salzen, welche eine blassrothe Farbe haben; Alkalien fällen aus deren Lösungen weisses Manganhydroxid, $Mn(OH)_2$, welches sich an der Luft rasch braun färbt, indem es Sauerstoff aufnimmt. Mangansulfat bildet schön rosenrothe Krystalle, $MnSO_4 + 5H_2O$; man stellt dasselbe gewöhnlich durch Erhitzen von Braunstein oder Mangandioxid mit Schwefelsäure dar, wobei Sauerstoff entweicht:

$$MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O + O.$$

Das Manganchlorid, $MnCl_2$, erhält man durch Eindampfen des Rückstandes bei der Darstellung von Chlor aus Braunstein und Salzsäure als eine zerfliessliche Krystallmasse. Mangancarbonat, $MnCO_3$, findet sich als Mineral und führt den Namen Braunspath, welcher isomorph mit Kalkspath ist. Fällt man die Lösung eines Mangansalzes mit einem Carbonat der Alkalimetalle, so erhält man einen weissen Niederschlag von basischem Mangancarbonat; Schwefelammonium fällt aus Mangansalzlösungen fleischfarbenes Mangansulfid, MnS.

Mangansesquioxid, Mn_2O_3, ist ein schwarzes Pulver, welches man durch Glühen irgend eines Manganoxides in Sauerstoff erhält; dasselbe kommt unter dem Namen Braunit als Mineral vor. Es ist eine schwache Base und bildet eine Reihe unbeständiger Salze, von welchen der Manganalaun, $Mn_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24H_2O$, das bekannteste ist.

Wird ein Manganoxid statt in Sauerstoff an der Luft erhitzt, so bildet sich das Oxid, $Mn_3O_4 = MnO, Mn_2O_3$; das-

selbe bildet ein braunrothes Pulver, welches krystallisirt das Mineral Hausmannit bildet.

Mangandioxid, MnO_2, ist die wichtigste der natürlich vorkommenden Manganverbindungen und wird von den Mineralogen Pyrolusit oder ächter Braunstein genannt; man erhält diese Verbindung als schwarzen wasserhaltigen Niederschlag, wenn man zu der Lösung eines Mangansalzes eine alkalische Lösung von Hypochlorit setzt:

$$NaClO + 2NaHO + MnSO_4 = NaCl + Na_2SO_4 + MnO_2 + H_2O.$$

Beim Glühen zersetzt es sich unter Sauerstoffentwickelung und Bildung des braunen Oxides:

$$3MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2.$$

Der im Handel vorkommende Braunstein, welcher zur Bereitung von Chlor und in der Glasfabrikation verwendet wird, ist ein Gemenge der natürlich vorkommenden Manganoxide, welche alle, mit Salzsäure erhitzt, Chlor frei machen; je mehr Pyrolusit ein Braunstein enthält, desto besser ist er, indem er aus derselben Menge von Salzsäure eine grössere Chlormenge entwickelt, wie nachstehende Gleichungen zeigen:

$$Mn_3O_4 + 8HCl = 4H_2O + 3MnCl_2 + Cl_2$$
$$MnO_2 + 4HCl = 2H_2O + MnCl_2 + Cl_2.$$

Braunstein wird in sehr bedeutender Menge in der Chlorkalkfabrikation gebraucht, wobei als Nebenproduct Manganchlorid erhalten wird; die Lösung dieses Salzes wurde früher weglaufen lassen, aber in neuerer Zeit gewinnt man wieder Mangandioxid daraus, indem man erst mit gepulvertem Kalkstein neutralisirt und dann in die geklärte Lösung unter Zusatz von Kalkmilch einen Strom von Dampf und Luft einbläst. Es bildet sich erst Manganhydroxid, welches sich dann mit dem Sauerstoff zu Dioxid verbindet.

Mangansäure und Uebermangansäure. Glüht man ein Manganoxid mit Aetzkali bei Luftzutritt oder mit Salpeter, so erhält man eine blaugrüne Masse, welche mit wenig Wasser eine dunkelgrüne Lösung bildet, aus der sich beim Verdampfen Krystalle von Kaliummanganat, K_2MnO_4, ausscheiden, welche mit Kaliumsulfat und Kaliumchromat isomorph sind. Die freie Mangansäure ist nicht bekannt; setzt man zu der Lösung von Kaliummanganat eine Säure, so wird die Flüssigkeit pur-

purroth und Mangandioxid scheidet sich ab; dasselbe findet statt, wenn man die grüne Lösung stark mit Wasser verdünnt; das Kaliummanganat wurde deshalb früher mineralisches Chamäleon genannt. Die rothe Lösung enthält Permangansäure oder ein Permanganat:

$$3\,K_2MnO_4 + 4\,HNO_3 = 2\,KMnO_4 + MnO_2 + 4\,KNO_3 + 2\,H_2O.$$

Kaliumpermanganat, $KMnO_4$, krystallisirt in dunkelrothen, glänzenden Krystallen, welche isomorph mit Kaliumperchlorat sind. Wenn man Kaliumpermanganat mit stark abgekühlter Schwefelsäure mischt, erhält man eine dunkelgrüne schwere Flüssigkeit, welche aus Manganheptoxid, Mn_2O_7, besteht. Dieselbe zersetzt sich rasch beim Erwärmen unter Freiwerden von Sauerstoff; dieser Sauerstoff ist reich an Ozon, und man kann ozonhaltige Luft sich schnell verschaffen, wenn man Schwefelsäure und Kaliumpermanganat in einer Flasche mischt.

Die Manganate und Permanganate geben einen Theil ihres Sauerstoffs rasch an leicht oxydirbare Körper ab und werden zur Zerstörung organischer Zersetzungsstoffe und als Oxydationsmittel im Laboratorium viel verwendet.

Die Gegenwart einer Manganverbindung lässt sich, wenn dieselbe auch nur in spurweiser Menge vorhanden ist, leicht nachweisen, indem man die zu untersuchende Verbindung mit Aetzkali und Salpeter schmilzt; bei der kleinsten Menge von Mangan nimmt die geschmolzene Masse eine grüne Farbe an.

Eisen.

Atomgewicht 55,9 = Fe *(Ferrum)*.

Von allen Metallen ist das Eisen das wichtigste; es findet sich auf der Erdoberfläche nur selten im gediegenen Zustande und tritt hier hauptsächlich in den Meteorsteinen auf, welche von Zeit zu Zeit aus dem Weltraum auf unsere Erde niederfallen. Die Ausbringung des Eisens aus seinen Erzen ist mit gewissen Schwierigkeiten verbunden und erfordert Kenntnisse und Fertigkeiten, welche die früheren Menschenracen nicht besassen; dem Zeitalter der eisernen Werkzeuge gingen die der Stein- und Bronzegeräthschaften voraus. Das Eisen wird in

drei verschiedenen Formen technisch verwendet; dieselben unterscheiden sich durch ihre Eigenschaften sowohl als durch ihre chemische Zusammensetzung. Das Schmied- oder Stabeisen ist beinahe reines Eisen und enthält nur eine geringe Menge von Kohlenstoff; das Gusseisen ist eine Verbindung von Eisen mit wechselnden Mengen von Kohlenstoff und Silicium; der Stahl enthält weniger Kohlenstoff, als das Gusseisen. Reines Eisen in Pulverform erhält man, wenn man das Oxid in einem Strome von Wasserstoff erhitzt; dasselbe lässt sich in einer Atmosphäre von Wasserstoff aufbewahren; an der Luft geräth es schnell ins Glühen und verbrennt zu Oxid. In zusammenhängenden Massen erhält man es, wenn man Wasserstoff über erhitztes Stickstoffeisen, Fe_2N (s. S. 235), leitet, wobei Ammoniak entweicht, oder wenn man reinstes Schmiedeisen wie feinen Clavierdraht mit Eisenoxid in einem verschlossenen Tiegel einer sehr hohen Temperatur aussetzt; das Oxid nimmt die im Metall enthaltenen Verunreinigungen auf, und man erhält ein geschmolzenes Korn von reinem Eisen. Dasselbe hat das specifische Gewicht 7,8 und eine helle, fast silberweisse Farbe, es ist weich und dabei sehr zähe, so dass ein Draht von 2 mm Dicke erst bei einer Belastung von 250 kg reisst. Das reine Metall krystallisirt in Würfeln; hämmert man gutes Schmiedeisen gleichförmig nach allen Richtungen aus, so zeigt es einen körnig krystallinischen Bruch; zu Stäben ausgerollt, wird es faserig und erscheint dann auf der Bruchfläche zackig; je vollkommener das faserige Gefüge des Schmiedeisens ist, je zäher ist dasselbe und daher um so werthvoller für technische Zwecke. Durch lange anhaltende Erschütterungen verwandelt sich das zähe faserige Eisen in sprödes krystallinisches; das plötzliche Brechen der Achsen von Eisenbahnwagen, durch welches schon häufig Unglücksfälle herbeigeführt wurden, beruht auf dieser Umänderung. Reines Eisen und Schmiedeisen schmelzen erst bei einer Temperatur, welche über 1500^0 liegt, werden aber vor dem Schmelzen weich und lassen sich leicht mit dem Hammer bearbeiten und schweissen, d. h. zwei Eisenstücke, welche eine oxidfreie Oberfläche haben, lassen sich zu einem Stücke zusammenhämmern. Das Eisen wird stark vom Magnete angezogen; in der Glühhitze verliert es diese Eigenschaft, nimmt sie aber beim Erkalten wieder an. In Berührung mit einem Magnet wird das Eisen selbst magnetisch; das reine Metall verliert diese Eigenschaft, sobald man den Magnet entfernt; kohlehaltiges Eisen aber bleibt magnetisch und kann durch

Bestreichen in einen kräftigen Magnet verwandelt werden. Unter den Verbindungen des Eisens zeichnen sich der Magneteisenstein und der Magnetkies durch starken Magnetismus aus. In zusammenhängender Masse oxydirt es sich nicht in vollkommen trockner Luft bei gewöhnlicher Temperatur und behält seinen Metallglanz; ebenso bleibt es in reinem Wasser unverändert; enthält aber das Wasser Kohlensäure und tritt Luft hinzu, so findet rasche Oxydation statt, und es bedeckt sich an feuchter Luft rasch mit einer Schicht von Rost oder Eisenhydroxid. Wird Eisen bei Luftzutritt erhitzt, so bedeckt es sich mit einer Schicht von schwarzem Oxid (Hammerschlag); dieselbe Verbindung entsteht, wenn Eisen in Sauerstoff verbrannt wird, und wenn über dasselbe in der Glühhitze Wasserdampf geleitet wird; das Wasser wird dabei zersetzt unter Freiwerden von Wasserstoff.

Das Eisen ist vierwerthig und bildet zwei basische Oxide. In dem Ferroxid, Fe_2O_2, sind zwei Atome Eisen mit je zwei Verbindungseinheiten vereinigt; demselben entsprechen eine Reihe von Salzen, welche weiss oder grün gefärbt sind; im Eisensesquioxid oder Ferrioxid, Fe_2O_3, und den demselben entsprechenden Salzen, welche eine braune oder gelbe Farbe haben, sind 2 Atome Eisen durch je eine Verbindungseinheit zusammengehalten, wodurch eine sechswerthige Gruppe entsteht; man benennt die Verbindungen des Eisens, welche sich vom Ferroxid ableiten, Ferroverbindungen, und diejenigen, in welchen 2 Eisenatome mit sechs Verbindungseinheiten enthalten sind, Ferriverbindungen*):

*) Dass diese Verbindungen wirklich zwei Atome Eisen im Molecül enthalten, ergiebt sich aus der specifischen Wärme des Metalles und dem Volumgewichte des Ferrichloriddampfes. Die specifische Wärme des Eisens ist 0,114 und folglich sein Atomgewicht 55,9; denn $55,9 \times 0,114 = 6,4$; der Dampf des Ferrichlorids hat aber das Volumgewicht 162,0; das Moleculargewicht dieser Verbindung ist daher 324,0 und die Molecularformel Fe_2Cl_6. Die Moleculargrösse einer Ferroverbindung konnte bis jetzt nicht bestimmt werden; dieselben müssen aber jedenfalls zum mindesten 2 Atome Eisen enthalten; denn enthielten sie nur 1 Atom, so würden sie flüchtiger als die Ferriverbindungen sein, was nicht der Fall ist. Der Einfachheit halber nimmt man jedoch gewöhnlich an, dass sie nur ein Atom Metall enthalten, wie auch bei den entsprechenden Verbindungen der anderen Metalle dieser Gruppe, die ebenfalls vierwerthig sind.

Ferrochlorid	Ferrichlorid
$Fe{=}Cl_2$	$Fe{\equiv}Cl_3$
$\Vert$	$\vert$
$Fe{=}Cl_2$	$Fe{\equiv}Cl_3$

1. Ferroverbindungen.

Das Oxid, FeO, welches auch Eisenoxidul genannt wird, ist im reinen Zustande wenig bekannt, da es mit grosser Begierde Sauerstoff aufnimmt und sich höher oxydirt. Bringt man ein Alkali zu der Lösung eines Ferrosalzes, so erhält man einen weissen Niederschlag von Ferrohydroxid, $Fe(OH)_2$; man kann dasselbe nur rein erhalten, wenn Sauerstoff vollständig abgeschlossen ist; an der Luft färbt es sich rasch erst grün, dann schwarz und geht zuletzt in braunes Ferridhydroxid über. Das Ferroxid färbt die Boraxperle und Glas grün und ist Ursache der grünen Färbung der gewöhnlichen Weinflaschen.

Ferrosulfat, $FeSO_4 + 7H_2O$, bildet hellgrüne monoklinische Krystalle; es ist das wichtigste der Eisensalze und wird unter dem Namen Eisenvitriol zur Bereitung von Tinte und in der Färberei zur Erzeugung schwarzer und violetter Farben in bedeutender Menge verbraucht. Man erhält dasselbe durch Auflösen von Eisenabfällen in verdünnter Schwefelsäure oder durch langsame Oxidation von geröstetem Eisenkies, FeS_2, an der Luft; der Eisenkies verliert beim Rösten die Hälfte des Schwefels, das Ferrosulfid, FeS, nimmt in Gegenwart von Wasser Sauerstoff auf und verwandelt sich in Eisenvitriol, welchen man durch Auslaugen der Masse mit Wasser und Abdampfen der Lösung in Krystallen erhält. Beim Erhitzen verliert der Eisenvitriol 6 Atome Wasser und verwandelt sich in ein weissliches Pulver, $FeSO_4 + H_2O$. Wie alle Ferrosalze nimmt diese Verbindung, namentlich in Lösung, an der Luft Sauerstoff auf und verwandelt sich in eine Ferriverbindung.

Mit den Sulfaten der Alkalimetalle verbindet es sich zu schön krystallisirten Doppelsalzen, wie $(NH_4)_2SO_4 + FeSO_4 + 6H_2O$, die isomorph mit den entsprechenden Verbindungen in der Magnesiumgruppe sind.

Ferrochlorid oder Eisenchlorür, $FeCl_2$, erhält man durch Ueberleiten von trocknem Chlorwasserstoff über erhitzte Eisenfeilspäne als eine weisse Masse; wird dieselbe in einem

Strome von Ammoniakgas schwach geglüht, so entweichen Salmiak, Wasserstoff und Stickstoff, und eine spröde metallglänzende Masse von Stickstoffeisen, Fe_2N, bleibt zurück. Löst man Eisen in Salzsäure auf und verdampft die Lösung, so erhält man grüne Krystalle von wasserhaltigem Ferrochlorid, $FeCl_2 + 4H_2O$.

Ferrocarbonat, $FeCO_3$, bildet unter dem Namen Spatheisenstein das bekannte wichtige Eisenerz, welches isomorph mit Kalkspath ist und gewöhnlich aus einem Gemisch der isomorphen Carbonate von Eisen, Mangan, Magnesium und Calcium besteht. Mit Thon gemengt tritt es in grossen Massen in der Steinkohlenformation, namentlich in England auf und wird da unter dem Namen Thoneisenstein in bedeutender Menge zur Gewinnung von Eisen benutzt. Das Ferrocarbonat ist in kohlensäurehaltigem Wasser löslich und findet sich in dieser Form in einigen Mineralquellen, den sogenannten Stahlwassern.

Ferrosulfid oder Einfach-Schwefeleisen, FeS, erhält man durch Erhitzen von Eisen mit Schwefel als einen schwarzen porösen Körper, welcher bei höherer Temperatur schmilzt und beim Erkalten zu einer krystallinischen, metallglänzenden Masse erstarrt. Diese Verbindung findet im Laboratorium häufige Anwendung zur Darstellung von Schwefelwasserstoff. Der als Mineral so häufig auftretende Eisenkies, FeS_2, findet sich in Krystallen des regulären Systems und hat eine messinggelbe Farbe. Man verbraucht denselben in grosser Menge zur Fabrikation von Schwefelsäure.

2. Ferriverbindungen.

Das Ferrioxid oder Eisensesquioxid, Fe_2O_3, findet sich als Mineral, welches Rotheisenstein genannt wird und eines der wichtigsten Eisenerze ist. Dasselbe findet sich häufig als Eisenglanz in metallglänzenden dunkelgrauen Krystallen. Zu Pulver zerrieben hat das Oxid eine rothe Farbe; das durch Glühen von Eisenvitriol künstlich dargestellte wird als rothe Anstrichfarbe und zum Poliren von Metallen und Glas benutzt. Setzt man der Lösung eines Ferrisalzes eine Lösung von Ammoniak oder Aetzkali zu, so entsteht ein voluminöser brauner Niederschlag von Ferrihydroxid oder Eisenoxidhydrat, $Fe_2(OH)_6$. Der Brauneisenstein, ein sehr werthvolles

Eisenerz, hat die Zusammensetzung $Fe_2O_3 + Fe_2(OH)_6$; eine ähnliche Verbindung ist der Eisenrost; alle diese Hydroxide geben beim Erhitzen Wasser ab und verwandeln sich in Ferrioxid.

Ferrichlorid oder Eisenchlorid, Fe_2Cl_6, bildet im wasserfreien Zustande glänzend braunrothe Krystallblättchen; man erhält dasselbe durch Erhitzen von Eisen in trocknem Chlorgas; es ist an der Luft zerfliesslich und bildet eine braune Lösung. In Lösung erhält man diese Verbindung am besten durch Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von Ferrochlorid.

Ferroverbindungen werden durch oxydirende Körper leicht in Ferriverbindungen übergeführt; durch desoxydirende Substanzen werden die letzteren wieder zu Ferroverbindungen reducirt. Leitet man z. B. Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Ferrichlorid, so wird dieselbe farblos und durch abgeschiedenen Schwefel milchig getrübt:

$$Fe_2Cl_6 + H_2S = 2\,FeCl_2 + 2\,HCl + S.$$

Die Ferrosalze haben im wasserhaltigen Zustande eine grüne Farbe und geben eine grünliche oder farblose Lösung; wasserfrei sind sie weiss. Ihre Lösungen geben mit den Alkalien einen weissen an der Luft rasch braun werdenden Niederschlag, Blutlaugensalz erzeugt darin eine weisse oder hellblaue Fällung; der Niederschlag färbt sich an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff dunkelblau. Die braunen oder gelben Ferrisalze werden durch Blutlaugensalz gleich dunkelblau gefällt (Berlinerblau), und die Alkalien fällen aus ihren Lösungen rothbraunes Ferrihydroxid.

Das schwarze oder magnetische Eisenoxid, $F_3O_4 = Fe_2O_3 + FeO$, kommt in der Natur in regelmässigen Octoëdern vor und wird in der Mineralogie Magneteisenstein genannt. In Schweden und Norwegen tritt es in mächtigen Massen auf und bildet die Hauptquelle des vorzüglichen schwedischen Eisens. Setzt man ein Alkali zu einem Gemische eines Ferro- und Ferridsalzes, so erhält man dieselbe Verbindung als einen schwarzen Niederschlag, der Wasser enthält. Das entsprechende Sulfid Fe_3S_4 ist ebenfalls magnetisch und führt als Mineral den Namen Magnetkies.

Eisensäure. Das Kaliumsalz dieser Verbindung, das Kaliumferrat, K_2FeO_4, erhält man durch Erhitzen von Salpeter mit Eisenoxid als eine dunkelrothe Masse, welche sich in Wasser

mit rother Farbe löst; die Säure selbst lässt sich nicht isoliren; setzt man zu einer Kaliumferratlösung eine Säure, so scheidet sich Ferrihydroxid ab und Sauerstoff entweicht:

$$2\,K_2FeO_4 + 4\,HNO_3 + H_2O = 4\,KNO_3 + Fe_2(OH)_6 + O_3.$$

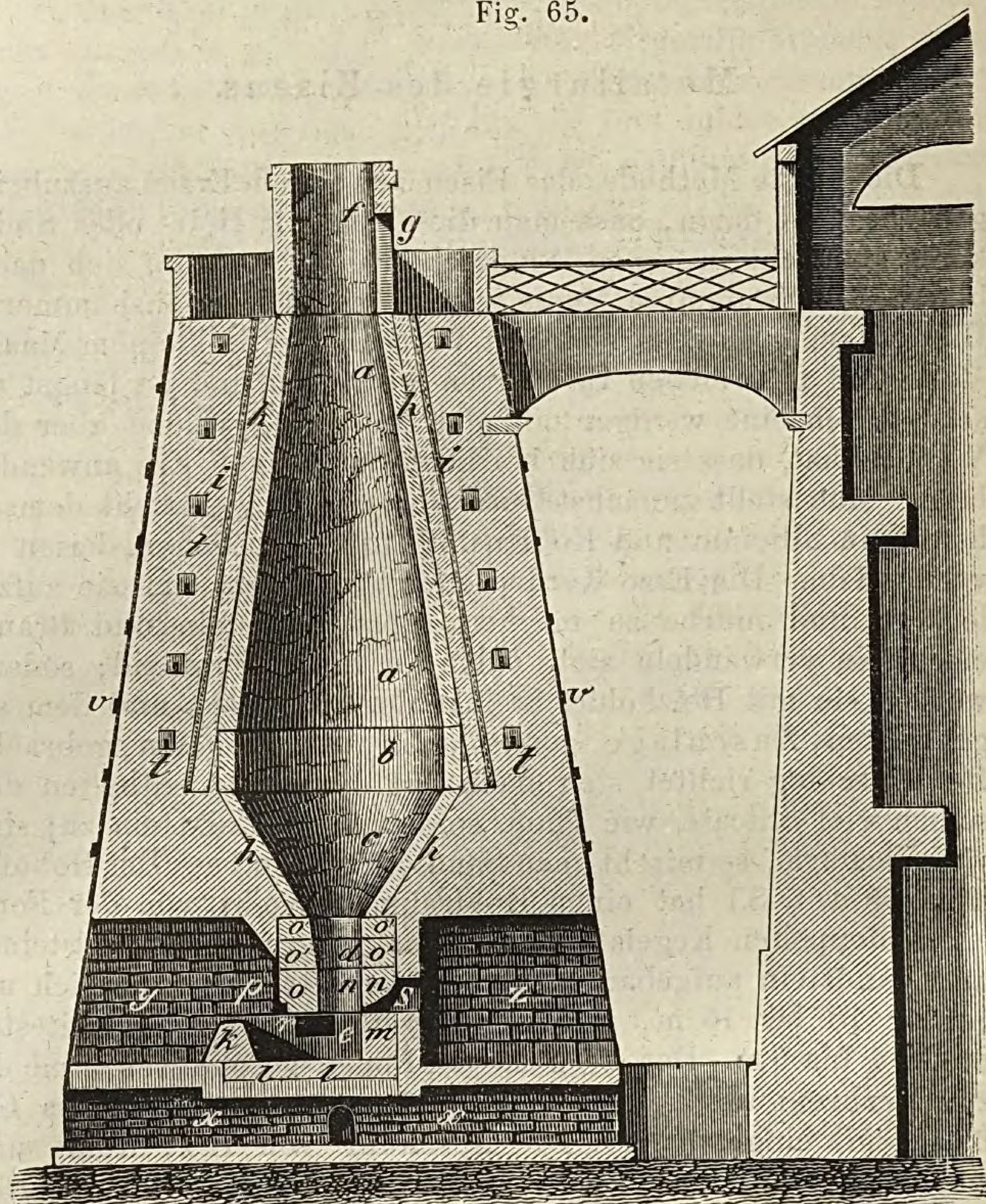
Metallurgie des Eisens.

Die älteste Methode, das Eisen aus seinen Erzen auszubringen, bestand darin, dass man dieselben mit Holz- oder Steinkohle gemischt in einem Windofen erhitzte und die sich dabei bildende schwammige Masse von Schmiedeisen aushämmerte. Dieses Verfahren lässt sich mit Vortheil nur in kleinem Maassstabe und mit reichen Eisenerzen ausführen und ist längst ersetzt durch eine weniger einfache Methode, welche aber den Vortheil hat, dass sie sich bei allen Sorten von Erz anwenden lässt. Man stellt zunächst Gusseisen dar und entzieht demselben dann Silicium und Kohlenstoff, um es in Schmiedeisen zu verwandeln. Die Erze werden zuerst geröstet, um sie aufzulockern und mürbe zu machen; Spatheisenstein und Brauneisenstein verwandeln sich dabei in Eisensesquioxid; sodann werden sie mit Holzkohle, Steinkohle oder Coaks und dem sogenannten Zuschlage gemischt in den Hohofen gebracht. Der Zuschlag richtet sich nach Art der Erze; enthalten dieselben viel Silicate, wie Thon, so setzt man Kalkstein zu; sind sie silicatarm, so mischt man Sand oder Thon bei. Der Hohofen (Fig. 65 a. f. S.) hat einen Hohlraum (Schacht) von der Form eines doppelten Kegels und ist aus feuerfesten Ziegelsteinen und Sandstein aufgebaut; seine Höhe beträgt gewöhnlich ungefähr 10 bis 15 m, und der Durchmesser an der weitesten Stelle 4 bis 6 m. Der Ofen ist am Boden geschlossen, und die zur Verbrennung erforderliche Luft wird mittelst eines Gebläses (*d*) eingetrieben. Die Mischung von Erz, Kohle und Zuschlag wird durch die obere Oeffnung (die Gicht) eingeworfen und, sobald die brennende Masse niedersinkt, neue Beschickung eingeführt; das geschmolzene Eisen wird unten abgelassen, so dass ein Hohofen mehrere Jahre in ununterbrochenem Betriebe bleibt. Der unterste Theil des Ofens wird Herd genannt. Hier sammeln sich das geschmolzene Metall und die Schlacke an; das erstere wird von Zeit zu Zeit durch eine besondere Oeffnung abgelassen und in Sandformen gegossen; die oben-

auf schwimmende leichtere Schlacke läuft, sobald sich genug angesammelt, fortwährend durch die obere Oeffnung des Herdes aus.

Die erste chemische Veränderung, welche das geröstete Erz oder unreine Eisenoxid bei dem Durchgang durch den

Fig. 65.



Hohofen erleidet, ist die, dass es zu einer schwammigen Masse von metallischem Eisen reducirt wird durch das Kohlenoxid, welches in den unteren brennenden Kohlenschichten erzeugt wird; die Temperatur in diesem Theile des Ofens ist nicht hoch genug, um das Eisen zu schmelzen; dasselbe sinkt mit

dem Zuschlag in die heisseren Theile des Ofens herab, wo eine zweite chemische Veränderung vor sich geht. Das Eisen verwandelt sich durch Aufnahme von Kohlenstoff in Gusseisen, welches viel leichter schmilzt, als das reine Eisen, und zugleich entsteht aus dem Zuschlag ein schmelzbares Calcium-Aluminiumsilicat, die Schlacke, welche das geschmolzene Metall einhüllt und vor der oxydirenden Wirkung der Gebläseluft schützt; beide fliessen sodann durch den am stärksten erhitzten Theil des Ofens; hierbei reducirt das geschmolzene Metall aus der Schlacke etwas Silicium und verbindet sich damit.

Gusseisen ist keine bestimmte Verbindung von Eisen mit Kohlenstoff und Silicium, sondern dasselbe zeigt je nach den Verhältnissen, unter welchen es entstanden, viele Abänderungen, je nachdem sie mehr oder weniger Kohlenstoff und Silicium enthalten. Das Spiegeleisen ist sehr hart und spröde, hat eine silberweisse Farbe und einen grossblätterig krystallinischen Bruch; es enthält von allen Gusseisensorten die grösste Menge Kohlenstoff, und seine Zusammensetzung entspricht, wenn man von dem kleinen Siliciumgehalt absieht, nahe der Formel Fe_4C; das gewöhnliche weisse Roheisen enthält etwas weniger Kohlenstoff und ist etwas weicher und hat einen körnigen Bruch; das graue Gusseisen enthält neben chemisch gebundenem Kohlenstoff solchen noch in Form von kleinen Graphitblättchen beigemengt, wodurch die graue Farbe erzeugt wird; es ist weicher als die beiden ersten Sorten und nicht spröde und wird zu Gusswaaren verwendet, während die Sorten des weissen Roheisens zur Darstellung von Schmiedeisen und Stahl dienen. Das meiste Gusseisen enthält geringe Mengen von Schwefel und Phosphor, welche als Verunreinigungen betrachtet werden müssen.

Um das Gusseisen in Schmied- oder Stabeisen zu verwandeln, entzieht man demselben den grössten Theil des Kohlenstoffs sowie des Siliciums, Schwefels und Phosphors, indem man das geschmolzene Metall in offenen Herden (Frischherden) oder in Flammöfen (Puddlingsprocess) einem Luftstrom aussetzt; die geschmolzene Masse bedeckt sich bald mit einer Schicht von Oxid und wird öfters umgewendet und mit eisernen Stangen durchgearbeitet; dabei wird sie immer dickflüssiger und lässt sich zuletzt zu einem zusammenhängenden Klumpen, die Luppe genannt, vereinigen. Während dieses Processes entweicht der Kohlenstoff als Kohlenoxid. Das Silicium verbrennt zu Kieselerde, welches sich mit dem Eisenoxid zu einer

Schlacke vereinigt, und Schwefel und Phosphor werden ebenfalls oxydirt. Die Luppe wird mit Zangen aus dem Ofen genommen und unter dem Eisenhammer oder Walzwerk weiter zu Blech oder Stäben verarbeitet. Der Stahl steht hinsichtlich des Kohlenstoffgehaltes in der Mitte zwischen Schmiedeisen und Gusseisen; zu seiner Darstellung verwendet man gutes Stabeisen, um denselben frei von Silicium, Schwefel und Phosphor zu erhalten; dasselbe wird in kleineren Stücken in Kohlenpulver eingehüllt und damit längere Zeit zur Rothgluth erhitzt, wobei sich Kohlenstoff mit dem Eisen verbindet. Man erhält so den sogenannten Cementstahl; derselbe enthält mehr Kohlenstoff auf der Aussenseite als im Innern; um denselben gleichförmig zu machen, wird er entweder öfters umgeschweisst (Gerbstahl) oder geschmolzen (Gussstahl).

Neuerdings wird der Gussstahl vermittelst einer anderen Methode direct aus Roheisen dargestellt, welche nach dem Erfinder das Bessemer'sche Verfahren genannt wird. Dasselbe besteht darin, dass durch das geschmolzene Roheisen in einem eigenthümlichen grossen birnförmigen Gefässe, welches aus feuerfestem Thon und Schmiedeisen verfertigt ist, ein starker Luftstrom geblasen wird, wobei Kohlenstoff und Silicium vollständig oxydirt werden und sich Schmiedeisen bildet, das man in Stahl verwandelt durch Zusatz von so viel Spiegeleisen, als nothwendig ist, um die richtige Menge von Kohlenstoff einzuführen. Auf diese Weise lassen sich 6000 kg Roheisen in 20 Minuten in Stahl verwandeln; der Bessemer-Stahl wird in der neuesten Zeit in bedeutender Menge dargestellt und zu Achsen für Eisenbahnwagen, für Schienen, Platten, für Dampfkessel und ähnliche Zwecke verwendet, für welche er grosse Vorzüge vor Schmiedeisen voraus hat. Stahl enthält 1 bis 2 Proc. Kohlenstoff; derselbe hat kein faseriges Gefüge wie Stabeisen, sondern ist feinkörnig; er ist leichter schmelzbar, lässt sich besser unter dem Hammer bearbeiten und rostet schwerer als Stabeisen. Kühlt man glühenden Stahl durch Eintauchen in kaltes Wasser rasch ab, so wird er sehr spröde und dabei so hart, dass er Glas ritzt; durch Erwärmen und langsames Erkalten wird er wieder weich und geschmeidig und zwar um so mehr, je stärker er erhitzt wird, und man kann durch passendes Verfahren denselben leicht von jeder beliebigen Härte oder Geschmeidigkeit darstellen. Diese Eigenschaften, verbunden mit seiner Schmelzbarkeit und Schweissbarkeit, erklären seine vielseitige Anwendung zu den verschiedensten Zwecken.

Kobalt.

Atomgewicht 58,6 = Co.

Das Kobalt ist ein röthlichweisses, sehr zähes Metall, welches so schwer schmelzbar wie Eisen ist und wie dieses stark vom Magnete angezogen wird. Es kommt nicht gediegen in der Natur vor; mit Arsen verbunden bildet es den Speiskobalt und mit Arsen und Schwefel den Glanzkobalt. Das Metall hat das specifische Gewicht 8,5; in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure löst es sich langsam unter Entwickelung von Wasserstoff. Die Kobaltverbindungen zeichnen sich durch brillante Färbung aus und werden daher als Farben verwendet; Glas wird davon prachtvoll blau gefärbt; solches Glas wird im Grossen dargestellt und fein gemahlen unter dem Namen Smalte verwendet; durch die Entdeckung des künstlichen Ultramarins ist jedoch sein Gebrauch ziemlich eingeschränkt worden. Kobalt verbindet sich mit Sauerstoff in verschiedenen Verhältnissen; das Monoxid, CoO, ist eine starke Base und bildet eine Reihe von Salzen, welche im wasserhaltigen Zustande dunkelrosenroth, wasserfrei gewöhnlich aber blau gefärbt sind. Aus ihren Lösungen fällt heisses Aetzkali rosenrothes Kobalthydroxid, $Co(OH)_2$, welches unter Ausschluss von Luft erhitzt in Wasser unb braunes Monoxid zerfällt.

Kobaltchlorid, $CoCl_2$, erhält man durch Auflösen des Metalles oder Oxides in Salzsäure; die Lösung giebt beim Verdampfen rothe Krystalle von wasserhaltigem Salz, $CoCl_2 + 6H_2O$; beim starken Erhitzen entsteht die wasserfreie Verbindung in blauen Krystallen.

Kobaltnitrat, $Co(NO_3)_2$, und Kobaltsulfat, $CoSO$, sind ebenfalls leicht in Wasser löslich; das letztere krystallisirt mit 7 Molecülen Wasser und ist mit Bittersalz isomorph. Versetzt man die Lösung eines Kobaltsalzes mit Schwefelammonium, so entsteht ein schwarzer Niederschlag von Kobaltsulfid, CoS, welches von kalter verdünnter Salzsäure nicht zersetzt wird. Wird das Monoxid an der Luft geglüht, so nimmt es Sauerstoff auf und verwandelt sich in Co_3O_4, eine dem magnetischen Eisenoxid analoge Verbindung.

Kobaltsesquioxid, Co_2O_3, erhält man als schwarzen, wasserhaltigen Niederschlag, wenn man die Lösung eines Kobaltsalzes mit einer Chlorkalklösung mischt; dasselbe ist nicht basisch; in Salzsäure löst es sich unter Chlorentwickelung zu Kobaltchlorid. Wird Kobaltoxid bei Luftzutritt mit Aetzkali erhitzt, so löst es sich darin mit dunkelblauer Farbe auf, indem sich die Kaliumverbindung einer Kobaltsäure bildet, deren Zusammensetzung noch zweifelhaft ist.

Kobaltverbindungen lassen sich leicht daran erkennen, dass sie in der kleinsten Menge mit Glas zusammengeschmolzen dasselbe tiefblau färben; dieselbe Färbung ertheilen sie einer Boraxperle, welche man durch Erhitzen von Boraxpulver auf Platindraht erhält.

Nickel.

Atomgewicht 58,6 = Ni.

Das Nickel findet sich mit Arsen verbunden als Kupfernickel und mit Arsen und Schwefel im Nickelglanz und einigen anderen Mineralien und ist neben Kobalt ein steter Begleiter des Meteoreisens. Man erhält das Metall durch Reduction des Oxides mit Kohle und stellt es im Grossen dar zur Fabrikation von Neusilber, einer Legirung von Nickel, Zink und Kupfer. Das Nickel ist ein weisses, zähes, hämmerbares Metall; es hat das specifische Gewicht 8,8, schmilzt bei einer etwas niedrigeren Temperatur als Eisen und ist stark magnetisch. Die Oxide entsprechen denen des Kobalts.

Nickelmonoxid, NiO, wird durch Erhitzen von Nickelnitrat oder Carbonat erhalten, oder wenn man Nickelhydroxid, $Ni(OH)_2$, ein apfelgrünes Pulver, welches durch Zusatz von Kalilauge zu der Lösung eines Nickelsalzes entsteht, unter Luftabschluss glüht.

Nickelsulfat, $NiSO_4 + 7H_2O$, bildet grüne, mit Kobaltsulfat isomorphe Krystalle und verbindet sich wie dieses und die Sulfate der Magnesiumgruppe mit den Sulfaten der Alkalimetalle zu schön krystallisirten Doppelsalzen, welche 6 Molecüle Krystallwasser enthalten.

Nickelsesquioxid, Ni_2O_3, und Nickelsulfid werden wie die entsprechenden Kobaltverbindungen erhalten, mit denen

sie die grösste Aehnlichkeit haben, wie überhaupt die Verbindungen dieser zwei Metalle in ihrem chemischen Verhalten die grösste Uebereinstimmung zeigen. Die Nickelverbindungen unterscheiden sich von denen des Kobalts dadurch, dass sie die Boraxperle röthlich färben und dass die Nickelsalze im wasserfreien Zustande gelb und im wasserhaltigen grün gefärbt sind.

Metalle der Chromgruppe.

Chrom.	Wolfram.
Molybdän.	Uran.

Chrom.

Atomgewicht 52,4 = Cr.

Die Verbindungen dieses Metalles sind weder sehr allgemein verbreitet, noch kommen sie in grosser Menge vor; das wichtigste Erz ist der Chromeisenstein, Cr_2FeO_4, eine mit Magneteisenstein isomorphe Verbindung, welche sich in Amerika, Norwegen und den Shetlandinseln findet; seltener kommt das Rothbleierz, $PbCrO_4$, vor. Die Verbindungen des Chroms zeichnen sich alle durch schöne Färbung aus, und viele derselben finden deshalb als Farbmaterialien Anwendung (χρῶμα, Farbe). Das Metall erhält man durch Erhitzen von Chromchlorid mit Natrium als krystallinisches Pulver; es ist eine der schwer schmelzbarsten Substanzen und schmilzt selbst nicht bei einer Temperatur, bei welcher Platin schmilzt und verdampft. Mit Sauerstoff verbindet es sich in mehreren Verhältnissen. Die zwei niedersten Oxide, das Monoxid, CrO, und das Sesquioxid, Cr_2O_3, sind Basen, welche den Oxiden des Eisens entsprechen, und wie dieselben sich mit einander zu einer dem magnetischen Eisenoxid analogen Verbindung, $Cr_3O_4 = CrO, Cr_2O_3$, vereinigen; das Chromtrioxid, CrO_3, löst sich in Wasser zu einer stark sauren Flüssigkeit auf.

1. Chromoverbindungen.

Diese den Ferroverbindungen sich anschliessenden Verbindungen sind wenig bekannt, da sie mit grosser Begierde Sauerstoff aufnehmen und sich in Chromiverbindungen verwandeln.

Chromochlorid, $CrCl_2$, erhält man durch Ueberleiten von Wasserstoff über erwärmtes Chromichlorid; es ist ein weisses Salz, das sich in Wasser mit blauer Farbe löst; aus dieser Auflösung fällt Kalilauge braunes Chromohydroxid, $Cr(OH)_2$; das Oxid CrO selbst ist noch nicht dargestellt.

2. Chromiverbindungen.

Aus der Lösung eines Chromisalzes fällt Ammoniak grünes Chromihydroxid, $Cr_2(OH)_6$, welches beim Erhitzen unter Abgabe von Wasser in Chromioxid, Cr_2O_3, übergeht, ein grünes Pulver, welches zum Grünfärben von Glas und in der Porcellanmalerei Anwendung findet. Dasselbe ist im Smaragd enthalten und ertheilt diesem Edelstein seine schön grüne Farbe. Von sehr schöner Farbe erhält man es, wenn man Kaliumdichromat mit Bortrioxid gemischt glüht und die Masse mit Wasser auszieht, wobei ein schön grünes Pulver, $Cr_2O_3 + Cr_2(OH)_6$, zurückbleibt, welches unter dem Namen Guignetsgrün statt des giftigen Schweinfurtergrün Verwendung findet.

Die Chromisalze haben eine grüne Farbe, kommen aber auch in einer violetten Abänderung vor. Löst man Chromihydroxid in Salzsäure, so erhält man eine dunkelgrüne Lösung, welche beim Verdampfen zu einer violetten, leicht in Wasser löslichen Masse von Chlorid, Cr_2Cl_6, eintrocknet. Leitet man Chlorgas über ein zum Glühen erhitztes Gemisch von Holzkohle und Chromsesquioxid, so erhält man ein Sublimat von Chromichlorid, welches prächtig glänzende, violette Krystallblätter bildet, die sich in Wasser nur sehr langsam bei längerem Kochen lösen; aber leicht wenn die geringste Spur Chromochlorid gegenwärtig ist. Chromalaun, $Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24H_2O$, bildet dunkelviolette Krystalle; man erhält dieses Salz, wenn man in eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung von Kaliumdichromat, $K_2Cr_2O_7$, Schwefeldioxid leitet:

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + 3SO_2 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O.$$

3. Chromsäure.

Schmilzt man eine Chromverbindung mit Salpeter und Kaliumcarbonat, so wird dieselbe oxydirt, und die gelbe Schmelze enthält Kaliumchromat, K_2CrO_4; auf diese Weise wird der Chromeisenstein verarbeitet, um andere Chromverbindungen daraus darzustellen. Das gelbe Kaliumchromat ist isomorph mit Kaliumsulfat und Manganat; setzt man zu einer Lösung derselben so viel Schwefelsäure, als nöthig ist, um die Hälfte des Kaliums aufzunehmen, so erhält man eine gelbrothe Lösung, aus der sich beim Verdampfen grosse gelbrothe Krystalle von Kaliumdichromat, $K_2Cr_2O_7$, absetzen; diese Verbindung wird fabrikmässig dargestellt und kommt im Handel unter dem Namen rothes chromsaures Kali vor; man benutzt dasselbe zur Darstellung der verschiedenen Chromfarben und anderer Chrompräparate; setzt man zu einer Auflösung dieses Salzes Chromtrioxid, so erhält man beim Verdampfen Krystalle von Kaliumtrichromat, $K_2Cr_3O_{10}$. Die Constitution dieser Verbindungen wird durch folgende Formeln deutlicher:

Kaliumchromat $CrO_2<^{OK}_{OK}$ Kaliumdichromat $\begin{matrix} CrO_2<^{OK}_{O} \\ CrO_2<OK \end{matrix}$

Kaliumtrichromat $\begin{matrix} CrO_2<^{OK}_{O} \\ CrO_2<^{}_{O} \\ CrO_2<OK \end{matrix}$

Versetzt man eine concentrirte Lösung von Kaliumchromat mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure, so scheidet sich Chromtrioxid, CrO_3, in rubinrothen Nadeln aus; es ist sehr löslich in Wasser und zerfliesst an der Luft; die Lösung hat eine stark saure Reaction und enthält Chromsäure, H_2CrO_4, welche nur in wässeriger Lösung bekannt ist. Beim Verdampfen entweicht das Wasser und Chromtrioxid bleibt zurück. Leicht oxydirbare Körper reduciren diese Verbindung ausserordentlich leicht; tropft man Weingeist auf einige Krystalle von Chromtrioxid, so tritt Entzündung ein, und es entsteht schön grünes Sesquioxid. Kocht man eine Lösung von Chromtrioxid oder Kaliumdichromat mit Salzsäure, so entsteht unter Chlorentwickelung Chromichlorid:

$$2\,CrO_3 + 12\,HCl = Cr_2Cl_6 + 6\,H_2O + 3\,Cl_2.$$

Wird Chromtrioxid mit Schwefelsäure erhitzt, so entweicht Sauerstoff:

$$2 CrO_3 + 3 H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3 O.$$

Setzt man zu der Lösung eines Chromates eine Lösung eines Bleisalzes, so entsteht ein schön gelber Niederschlag von Bleichromat, $PbCrO_4$, welches unter dem Namen Chromgelb als Farbe bekannt ist. Behandelt man dasselbe mit der Lösung eines Alkalis, so entsteht ein orangerothes basisches Bleichromat, $CrO_2\left\{\begin{matrix}O\,Pb\\O\,Pb\end{matrix}\right\}O$. Dieselbe Verbindung wird erhalten durch Eintragen von Chromgelb in geschmolzenen Salpeter, als schön zinnoberrothes krystallinisches Pulver, das im Handel als Chromroth vorkommt. Silbersalze werden von den Chromaten dunkelroth gefällt, durch Bildung von unlöslichem Silberchromat, Ag_2CrO_4; Baryumsalze erzeugen damit einen blassgelben Niederschlag, aus Baryumchromat, $BaCrO_4$, bestehend.

Chromoxychlorid oder Chromylchlorid, CrO_2Cl_2. Diese dem Sulfurylchlorid analoge Verbindung erhält man durch Destillation von Kaliumdichromat mit Kochsalz und Schwefelsäure als eine dunkelblutrothe, rauchende Flüssigkeit, welche das specifische Gewicht 1,92 hat und bei 118^0 siedet; sein Dampf hat das Volumgewicht 77,5. Von Wasser wird dieselbe in Chlorwasserstoff und Chromtrioxid zersetzt. Löst man Kaliumchromat in warmer Salzsäure auf, so scheiden sich beim Erkalten grosse, blätterige, rothgelbe Krystalle von Kaliumchlorchromat, $KClCrO_3$, aus. Diese Verbindung steht in der Mitte zwischen Kaliumchromat und Chromoxychlorid:

$CrO_2\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$	$CrO_2\left\{\begin{matrix}OK\\Cl\end{matrix}\right.$	$CrO_2\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right.$
Chromoxichlorid	Kaliumchlorchromat	Kaliumchromat

Eine verdünnte Lösung von Chromtrioxid wird von Wasserstoffdioxid prachtvoll blau gefärbt; die Lösung enthält wahrscheinlich eine der Permangansäure analoge Verbindung, die Perchromsäure. Diese Lösung ist sehr unbeständig und zersetzt sich nach kurzer Zeit unter Sauerstoffentwickelung.

Die Chromverbindungen lassen sich sehr leicht daran erkennen, dass sie mit Salpeter und Pottasche geschmolzen eine gelbe Salzmasse geben, deren mit Salpetersäure neutralisirte Lösung durch Bleisalze gelb und durch Silbersalze roth ge-

fällt wird; die gelbe Farbe der Flüssigkeit wird durch reducirende Verbindungen in eine grüne verwandelt. Chromverbindungen färben die Boraxperle smaragdgrün.

Molybdän.

Atomgewicht 95,6 = Mo.

Molybdän findet sich hauptsächlich in zwei Mineralien, im Molybdänglanz oder Wasserblei, MoS_2, in krystallinisch blätterigen Massen oder tafelförmigen Krystallen von bleigrauer Farbe, die sich fettig wie Graphit anfühlen und wie dieser auf Papier abfärben und im Gelbbleierz, $PbMoO_4$. Röstet man Molybdänglanz an der Luft, so wird er zu Molybdäntrioxid, MoO_3, oxydirt, ein weisses krystallinisches Pulver, welches mehrere Reihen von meist farblosen Salzen bildet, welche den Chromaten entsprechen. Ammoniummolybdat, $(NH_4)_2MoO_4$, wird als Reagens für Phosphorsäure benutzt; fügt man es im Ueberschuss zu einer mit Salpetersäure versetzten Lösung eines Phosphates, so bildet sich ein dichter gelber Niederschlag von Ammoniumphosphomolybdat, eine Verbindung von complicirter Zusammensetzung, welche nur kleine Mengen von Phosphorsäure und Ammoniak enthält. Arsensäure giebt eine ähnliche Reaction.

Erhitzt man Molybdäntrioxid mit Holzkohle in der stärksten Hitze eines Gebläseofens, so erhält man das Metall; dasselbe ist silberweiss, spröde und äusserst schwierig schmelzbar.

Wolfram.

Atomgewicht 184 = W.

Dieses Metall ist nicht selten und kommt als Wolframerz, $FeWO_4$, Scheelit, $CaWO_4$, und seltener als Wolframbleierz, $PbWO_4$, vor.

Um das Metall zu erhalten, erhitzt man Wolframtrioxid in einem Wasserstoffstrome; man erhält so ein hellgraues körniges Pulver, welches nur bei einer ausserordentlich hohen Temperatur schmilzt. Das geschmolzene Metall ist weiss, spröde und hat das specifische Gewicht 19,1.

Wolfram bildet drei Oxide, WO_2, W_2O_5 und WO_3. Das Trioxid erhält man, indem man Scheelit mit Salpetersäure zersetzt; es ist ein schweres gelbes in Wasser und Säuren unlösliches Pulver. In Alkalien löst es sich leicht auf; neutralisirt man die heisse Lösung mit einer Säure, so entsteht ein gelber Niederschlag von Wolframsäure, H_2WO_4, die eine Reihe verschiedener und oft sehr complicirt zusammengesetzter Salze bildet. Das Natriumsalz, $Na_3WO_4 + 2H_2O$, kommt im Handel unter dem Namen wolframsaures Natron vor; man verwendet dasselbe in der Kattundruckerei als Beizmittel, sowie um leichte Gewebe, wie Muslin, schwer verbrennlich zu machen. Zu diesem Zwecke mischt man es mit dem Stärkekleister, der zum Steifen gebraucht wird; so behandelte Zeugstoffe brennen nicht mit Flamme, sondern verglimmen nur.

Fügt man Wolframsäure zu einer Lösung dieses Salzes, so bildet sich Natriumtetrawolframat, $Na_2W_4O_{13}$, das in Octoëdern mit 10 Mol. Krystallwasser krystallisirt. Aus dieser Lösung scheiden Säuren keine Wolframsäure ab. Zersetzt man das entsprechende Baryumsalz mit Schwefelsäure, so erhält man eine Lösung von Tetra- oder Metawolframsäure, $H_2W_4O_{13}$, welche beim Verdunsten über Schwefelsäure in quadratischen Pyramiden auskrystallisirt; sie ist löslich in Wasser und hat einen sauren und bitteren Geschmack.

Erhitzt man Wolfram in Chlorgas, so verbrennt es zu Wolframhexachlorid, WCl_6, ein schwarzvioletter krystallinischer Körper, dessen Dampf das Volumgewicht 198,1 hat und beim Erhitzen in Wasserstoff zu niederen Chloriden reducirt wird. Leitet man den Dampf desselben über erhitztes Trioxid, so sublimirt Wolframoxytetrachlorid, $WOCl_4$, in durchsichtigen prächtig rothen Nadeln; der Dampf dieser Verbindung hat das Volumgewicht 170,7.

Ein kleiner Zusatz von Wolfram zu Stahl erhöht dessen Härte beträchtlich und giebt ihm andere werthvolle Eigenschaften; dasselbe ist im ostindischen Stahl oder Wootz enthalten.

Uran.

Atomgewicht 240 = U.

Das Uran ist ein ziemlich seltenes Metall, das in der Natur vorzugsweise als Uranpecherz, $UO_2 + 2UO_3$, und Uranit,

einem Urancalciumphosphat vorkommt. Das Metall wird durch Einwirkung von Natrium auf das Chlorid erhalten; es ist stahlgrau und hat das specifische Gewicht 18,4. Es oxydirt sich nicht an trockner Luft, verbrennt aber beim Erhitzen mit grossem Glanz.

Uran bildet zwei Reihen von Verbindungen; in den Uranoverbindungen, UO_2, UCl_4, $U(SO_4)$, tritt es vierwerthig auf und in den Uraniverbindungen ist es sechswerthig. — Die letzteren enthalten alle Sauerstoff und man betrachtet sie daher als Verbindungen des Radicals Uranyl, UO_2:

$(UO_2)O$	Uranyloxid.
$(UO_2)Cl_2$	Uranylchlorid.
$UO_2(NO_3)_2$	Uranylnitrat.
$(UO_2)SO_4$	Uranylsulphat.

Uranochlorid, UCl_4, bildet sich sowohl durch Verbrennen des Metalles in Chlorgas als auch durch Glühen des Oxides in einem Chlorwasserstoffstrome. Es krystallisirt in grünen regelmässigen Octoëdern, ist leicht in Wasser löslich und wirkt stark reducirend, wie die Ferrosalze.

Uranoxid, UO_2, erhält man, wenn die höheren Oxide im Wasserstoffstrome geglüht werden, als ein braunes Pulver, welches Glasflüsse schön schwarz färbt und deshalb in der Porcellanmalerei Verwendung findet. Leitet man trockenes Chlor über das erhitzte Oxid, so sublimirt Uranylchlorid, UO_2Cl_2, in gelben Krystallen.

Löst man Uranoxid in Salpetersäure, so bildet sich Uranylnitrat, $UO_2(NO_3)_2$, das schön gelbe, grün schillernde Krystalle bildet. Erhitzt man dieses Salz, so bleibt Uranyloxid, UO_3, als hellgelbes Pulver zurück.

Fällt man ein Uranylsalz mit Natronlauge, so bildet sich ein gelber Niederschlag von Natriumuranat, $Na_2U_2O_7$, das sogenannte Urangelb, welches zur Darstellung des schön grüngelben Uranglases benutzt wird.

Metalle der Zinngruppe.

Zinn.	Zirkonium.
Titan.	Thorium.

Zinn.

Atomgewicht 117,8 = Sn *(Stannum)*.

Das Zinn ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt, obgleich das Metall nicht im gediegenen Zustande vorkommt und seine Erze an wenigen Orten gefunden werden. Das Zinnerz oder der Zinnstein, $Sn O_2$, kommt im Granitgebirge vor, namentlich in Cornwallis in England, dessen Minen schon von den Phöniziern und Römern ausgebeutet wurden, ausserdem in Malacca, in Borneo und Mexiko. Zur Gewinnung des Metalles wird der Zinnstein zerstampft, mit Wasser gewaschen, um das leichtere Muttergestein, die Gangart, wegzuschwemmen, und in Flammöfen mit Anthracit oder Holzkohle und etwas Kalk ausgeschmolzen; das reducirte Metall und die Schlacke, welche aus Calciumsilicat besteht, sammeln sich auf dem Boden des Ofens an. Das so erhaltene Metall ist gewöhnlich nicht rein, sondern enthält noch andere Metalle und muss dann raffinirt werden, indem man es langsam zum Schmelzen erhitzt; das leicht flüssige reine Zinn fliesst ab und lässt eine schwerer schmelzbare Legirung zurück; das englische Zinn enthält meistens Spuren von Arsen, Kupfer und anderen Metallen; das ostindische Bankazinn dagegen ist fast chemisch rein. Das Zinn hat eine weisse, dem Silber ähnliche Farbe; es ist weich, dehnbar und lässt sich leicht zu dünnen Blättchen aushämmern, ist aber nicht sehr zähe; ein Draht von 2 mm Durchmesser bricht schon bei einer Belastung von 16 kg. Sein specifisches Gewicht ist 7,3; es schmilzt bei 235^0 und verflüchtigt sich auch bei sehr hoher Temperatur nicht bemerklich. Eine Stange von reinem Zinn giebt beim Biegen ein eigenthümlich knirschendes Geräusch von sich; es rührt dies von seinem krystallinischen Gefüge her.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird es, weder von trockener noch feuchter Luft, bemerklich oxydirt; im geschmolzenen Zustande überzieht es sich mit einer Haut von Oxid, stärker er-

hitzt verbrennt es zu einem weissen Pulver von Zinndioxid, SnO_2, oder Zinnasche. In Salzsäure löst es sich unter Entbindung von Wasserstoff zu Zinndichlorid; von Salpetersäure wird es heftig angegriffen und zu einem weissen Pulver von Zinnsäure oxydirt.

Zinnmonoxid, SnO, oder Zinnoxidul. Die Carbonate der Alkalimetalle fällen aus einer Lösung von Zinndichlorid ein weisses Pulver von Zinnhydroxid, $Sn(OH)_2$, wobei Kohlendioxid entweicht; erhitzt man dasselbe in einer Atmosphäre von Kohlendioxid, so entweicht Wasser und schwarzes Zinnmonoxid bleibt zurück, welches sich, der Luft ausgesetzt, leicht zu Zinndioxid oxydirt.

Zinndichlorid, $SnCl_2$, wird im Grossen durch Auflösen von Zinn in Salzsäure dargestellt; es bildet nadelförmige Krystalle, welche wasserhaltig sind, $SnCl_2 + 2H_2O$, und wird unter dem Namen Zinnsalz als Beizmittel in der Färberei verwendet.

Zinndioxid, SnO_2, findet sich als Zinnstein und wird gebildet, wenn Zinn sich bei höherer Temperatur an der Luft oxydirt. Es verhält sich den Säuren gegenüber wie eine schwache Base. Oxydirt man Zinn mit Salpetersäure, so erhält man ein weisses Pulver, welches die Formel H_2SnO_3 hat und in Säuren unlöslich ist; ein Hydroxid von derselben Zusammensetzung entsteht als weisser Niederschlag, wenn man Ammoniak zu einer Lösung von Zinntetrachlorid fügt; dasselbe ist aber leicht löslich in Säuren, und diese Verbindung tritt also in zwei ganz verschiedenen Modificationen auf; beide verhalten sich wie Säuren und geben zwei Reihen von Salzen; man nennt die unlösliche Verbindung Metazinnsäure und die in Säuren lösliche Zinnsäure. Natriumstannat stellt man dar, indem man Zinnstein mit Natriumnitrat schmilzt, oder Zinn mit Aetznatron und Natriumnitrat erhitzt; dasselbe führt im Handel den Namen Präparirsalz und dient als Beize beim Kattundruck; durch Verdampfen der wässerigen Lösung kann es in grossen durchsichtigen Krystallen erhalten werden, welche die Formel $Na_2SnO_3 + 4H_2O$ haben.

Zinntetrachlorid, $SnCl_4$, bildet sich, wenn Zinn in Chlorgas erhitzt wird; es ist eine farblose Flüssigkeit, welche an der Luft stark raucht und bei 120^0 siedet; sein Dampf hat das Volumgewicht 129,6. Mit wenig Wasser verbindet es sich zu einem krystallinischen Hydrate und mit mehr Wasser bildet

es eine klare Lösung. Es findet ebenfalls in der Färberei Verwendung und wird zu diesem Zwecke durch Auflösen von Zinn in Königswasser dargestellt.

Zinn verbindet sich mit Schwefel und giebt zwei Sulfide, welche den Oxiden entsprechen; das Zinnmonosulfid, SnS, erhält man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Zinnsalz; das Disulfid, SnS_2, ist ein gelber Niederschlag, der auf dieselbe Weise aus Zinntetrachlorid erhalten wird; auf trockenem Wege erhält man es durch Sublimation eines Gemisches von Zinnamalgam mit Schwefelblumen und Salmiak in goldgelben krystallinischen Schuppen, welche Mussivgold genannt werden und zum Bronziren dienen.

Zinnverbindungen können leicht an folgenden Reactionen erkannt werden. Auf Holzkohle mit der Reductionsflamme erhitzt, geben sie ein dehnbares Korn von metallischem Zinn, welches in Salzsäure löslich ist. Diese Lösung giebt mit wenig Sublimatlösung versetzt einen weissen Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen unter Schwärzung in metallisches Quecksilber verwandelt:

$$2\,HgCl_2 + SnCl_2 = Hg_2Cl_2 + SnCl_4$$
$$HgCl_2 + SnCl_2 = Hg + SnCl_4.$$

Goldchlorid, $AuCl_3$, erzeugt in einer Lösung von Zinndichlorid, welche etwas Tetrachlorid enthält, eine purpurbraune Fällung, den sogenannten Goldpurpur des Cassius, welcher in der Porcellan- und Glasmalerei zur Erzeugung rother Farben dient.

Da das Zinn dem Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffs gut widersteht, so wird es zum Verzinnen von Kupfer und Eisenblech benutzt; es bildet ferner einen Bestandtheil mehrerer wichtiger Legirungen, wie Bronze, Glocken- und Kanonenmetall, Britanniametall u. s. w.

Titan.

Atomgewicht 48 = Ti.

Titan ist ein selten vorkommendes Element, welches in seinen chemischen Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit Zinn zeigt und ähnlich wie dieses als Titandioxid, TiO_2, oder Rutil im Granitgebirge vorkommt. Das Metall ist nur in Gestalt eines grauen Pulvers bekannt; es hat die Eigenthümlichkeit,

sich bei hoher Temperatur direct mit Stickstoff zu verbinden. In Eisenhohöfen bildet sich manchmal eine kupferrothe, in Würfeln krystallisirende Verbindung, welche man lange Zeit für metallisches Titan hielt; die Formel derselben ist $Ti(CN)_2 + 3\,Ti_3N_2$.

Titan bildet zwei Reihen von Verbindungen, welche denen des Zinns entsprechen.

Titantetrachlorid, $TiCl_4$, erhält man, indem man Chlor über ein glühendes Gemenge von Titanoxid und Holzkohle leitet; es ist eine an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche bei 135⁰ siedet, und deren Dampf das Volumgewicht 94,7 hat.

Zirkonium.

Atomgewicht 90 = Zr.

Dieses Element, welches im Zirkon, SiO_2, ZrO_2, und einigen anderen Mineralien vorkommt, bildet ein Zwischenglied zwischen Zinn und Silicium und tritt wie das letztere Element in verschiedenen allotropischen Zuständen auf (s. S. 123). Das krystallisirte Zirkonium bildet harte, spröde, weisse metallglänzende Blättchen und wird von Säuren kaum angegriffen; nur in Flusssäure löst es sich unter Entwickelung von Wasserstoff. Das Zirkoniumoxid, ZrO_2, hat die Eigenschaft im Knallgasgebläse erhitzt, ein äusserst glänzend weisses Licht auszustrahlen.

Thorium.

Atomgewicht 231,5 = Th.

Dieses sehr seltene Element findet sich im Thorit und einigen anderen Silicaten. Thorium ist nur in Gestalt eines grauen Pulvers bekannt, das nicht von Wasser oxydirt wird, sich aber leicht in Salpetersäure löst.

Metalle der Antimongruppe.

Antimon.	Niob.
Wismuth.	Tantal.
Vanadin.	

A n t i m o n.

Atomgewicht 122 = Sb *(Stibium)*.

Das Antimon wird im gediegenen Zustande in der Natur angetroffen; häufiger jedoch kommt es mit Schwefel verbunden in verschiedenen Mineralien, namentlich aber im Antimonglanz oder Grauspiessglanz vor, Sb_2S_3; man gewinnt es aus diesem Erze, indem man dasselbe mit der Hälfte seines Gewichtes Eisen erhitzt:

$$3\,Fe + Sb_2S_3 = 3\,FeS + Sb_2,$$

oder man röstet das Erz an der Luft und reducirt das so erhaltene Oxid durch Erhitzen mit Kohle. Antimon ist ein glänzendes, bläulich weisses Metall, welches in Rhomboëdern krystallisirt und mit Arsen isomorph ist; es ist sehr spröde und lässt sich im Mörser leicht zu Pulver zerreiben, schmilzt bei 450^0, verflüchtigt sich bei Weissglühhitze und lässt sich in einer Atmosphäre von Wasserstoff destilliren. Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt es sich nicht an der Luft, aber im geschmolzenen Zustande nimmt es Sauerstoff auf und verbrennt bei stärkerem Erhitzen mit weisser Flamme und Verbreitung eines dichten, weissen Rauches von Antimontrioxid, Sb_2O_3. Verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure haben keine Einwirkung auf das Metall; Salpetersäure oxydirt es zu einem weissen Pulver von Antimonsäure, und Königswasser löst es leicht auf. Von den Legirungen des Antimons ist das Letternmetall das wichtigste; dasselbe besteht aus 17 bis 20 Theilen Antimon und 77 bis 80 Theilen Blei.

Die Oxide des Antimons entsprechen denen des Arsens; ausserdem existirt noch ein drittes, dazwischenliegendes, Sb_2O_4, welches als eine Verbindung der zwei anderen betrachtet wird: $Sb_2O_3 + Sb_2O_5 = Sb_4O_8$.

Antimontrioxid, Sb_4O_6, stellt man am besten dar, indem man das Trichlorid mit Sodalösung zersetzt:

$$2\,SbCl_3 + 3\,Na_2CO_3 = Sb_2O_3 + 6\,NaCl + 3\,CO_2.$$

Es ist ein weisses krystallinisches Pulver, welches sich leicht in einer Lösung von Weinstein auflöst, und diese Lösung giebt beim Eindampfen Krystalle von Brechweinstein (Kaliumstibiotartrat), auch in Salzsäure löst es sich leicht zu Trichlorid. Das Antimontrioxid findet sich in der Natur als Weissspiessglanzerz in glänzenden weissen rhombischen Krystallen, welche isomorph mit der selteneren Form des Arsentrioxides sind, und als Sernamontit in regelmässigen Octoëdern, der gewöhnlichen Form des Arsentrioxides: beide Oxide sind demnach isodimorph. Es lässt sich durch Erhitzen verflüchtigen und giebt einen Dampf, welcher das Volumgewicht 291,8 hat.

Antimonpentoxid, Sb_2O_5, ist ein hellgelbes Pulver, welches beim Glühen Sauerstoff verliert und sich in das Oxid Sb_2O_4 verwandelt. Dem Arsenpentoxid ähnlich bildet es eine Reihe von Salzen, aus welchen Salpetersäure die freie Säure $HSbO_3$ abscheidet. Wird Antimonpentachlorid mit Wasser zusammengebracht, so erhält man einen weissen Niederschlag von $H_4Sb_2O_7$, welcher Metantimonsäure genannt wird; die sauren Salze derselben verwandeln sich leicht in die der gewöhnlichen Antimonsäure; das saure Natriummetantimonat, $Na_2H_2Sb_2O_7 + 6\,H_2O$, zeichnet sich durch seine Unlöslichkeit aus und wird als Niederschlag erhalten, wenn man saures Kaliummetantimonat zu der Lösung eines Natriumsalzes setzt.

Schüttet man Antimonpulver in eine Flasche mit Chlorgas, so verbinden sich die zwei Elemente unter Feuererscheinung.

Antimontrichlorid, $SbCl_3$, erhält man als eine weiche butterähnliche Masse, wenn trockenes Chlorgas auf überschüssiges Antimon einwirkt, oder wenn man Antimontrisulfid in erwärmter Salzsäure löst, wobei Schwefelwasserstoff entweicht, und die Lösung der Destillation unterwirft; zuerst verflüchtigt sich der Ueberschuss von Säure und später destillirt das Antimontrichlorid und verdichtet sich zu einer weissen krystallinischen Masse. Antimontrichlorid schmilzt bei 72^0 und siedet bei 180^0; sein Dampf hat das Volumgewicht 114; es löst sich in concentrirter Salzsäure; giesst man diese Lösung in Wasser, so bildet sich ein voluminöser weisser Niederschlag, welcher nach kurzer Zeit sich in nadelförmige Krystalle verwandelt; es ist dies das sogenannte Algarothpulver, welches die Zu-

sammensetzung $2\,SbOCl + Sb_2O_3$ hat. Wird Antimontrichlorid mit Weingeist auf 160° erhitzt, so bilden sich weisse Krystalle von Antimonoxychlorid, $SbOCl$.

Das Antimonpentachlorid, $SbCl_5$, ist eine an der Luft rauchende Flüssigkeit, die sich bildet, wenn überschüssiges Chlor auf das Metall oder Trichlorid einwirkt. Beim Erhitzen zerfällt dasselbe in Chlorgas und Antimontrichlorid.

Antimontrisulfid, Sb_2S_3, findet sich in der Natur als Grauspiessglanz in bleigrauen, strahlig krystallinischen Massen. Leitet man Schwefelwasserstoff in eine verdünnte salzsaure Lösung des Trioxides, so erhält man dieselbe Verbindung als amorphen, orangefarbenen Niederschlag, welcher unter Luftabschluss geglüht bleigrau und krystallinisch wird. Das Antimontrisulfid löst sich leicht in den Sulfiden der Alkalimetalle und auch in warmer Salzsäure und wird daher häufig zur Darstellung von reinem Schwefelwasserstoff benutzt; der aus Eisensulfid dargestellte enthält nämlich immer freien Wasserstoff. Röstet man Grauspiessglanz bei ungenügendem Luftzutritt, so erhält man eine braunrothe, glasartige Masse, Spiessglanzglas genannt; dasselbe ist ein Oxysulfid und hat eine ähnliche Zusammensetzung wie das in strahligen Krystallen vorkommende Rothspiessglanzerz, Sb_2O_2S. Antimontrisulfid bildet mit basischen Sulfiden eine Reihe von Salzen, welche Sulfantimonite genannt werden und von welchen verschiedene als Mineralien vorkommen, wie Rothgültigerz, Ag_3SbS_3, Fahlerz, $(Cu_2)_4SbS_7$, Bournonit, $Pb_2Cu_2SbS_6$. In diesen Erzen ist das Antimon mehr oder weniger durch Arsen ersetzt, während Kupfer und Silber theilweise durch Eisen, Zink und Quecksilber vertreten sind.

Antimonpentasulfid, Sb_2S_5, ist ein schön orangerothes Pulver, welches unter dem Namen Goldschwefel als Arzneimittel gebraucht wird. Um dasselbe darzustellen, kocht man das Trisulfid mit Schwefel und Natronlauge; aus dieser Lösung setzen sich beim Erkalten grosse, gelbe Tetraëder von Natriumsulfantimoniat, $Na_3SbS_4 + 9\,H_2O$, ab, welche mit Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwickelung und Bildung von Goldschwefel und Kochsalz zersetzt werden:

$$2\,Na_3SbS_4 + 6\,HCl = Sb_2S_5 + 6\,NaCl + 3\,H_2S.$$

Antimonwasserstoff, SbH_3, erhält man ähnlich wie den Arsenwasserstoff, wenn man eine Legirung von Zink und An-

timon mit Salzsäure zersetzt, als farbloses Gas, welches mit bläulicher Flamme brennt und dabei einen weissen Rauch von Antimontrioxid verbreitet. Bei Rothglühhitze zerfällt es in Wasserstoff und Antimon, welches sich wie das Arsen als dunkler Metallspiegel absetzt, wenn man das Gas durch eine glühende Glasröhre leitet. Bringt man eine Lösung von Antimon mit Zink und verdünnter Schwefelsäure zusammen, so entweicht das Antimon als Antimonwasserstoff und kann demnach auf dieselbe Weise wie Arsen nachgewiesen werden. Da diese beiden Körper starke Gifte sind und in ihren Reactionen in vielen Stücken die grösste Aehnlichkeit zeigen, so ist es für medicinisch-gerichtliche Fälle von der grössten Wichtigkeit, dieselben leicht nachweisen und unterscheiden zu können; für den geübten analytischen Chemiker hat eine solche Untersuchung keine Schwierigkeit und giebt, wenn mit der nöthigen Sorgfalt ausgeführt, sichere Resultate, auch wenn eines dieser Elemente oder beide nur spurweise in der Leiche oder den Speisen vorhanden sind.

Wismuth.

Atomgewicht 210 = Bi *(Bismuthum).*

Wismuth findet sich im gediegenen Zustande, häufiger jedoch mit Schwefel verbunden als Wismuthglanz, Bi_2S_3, aus dem das Metall, ähnlich wie Antimon, leicht erhalten werden kann. Es krystallisirt in grossen Rhomboëdern, deren Form dem Würfel sehr nahe kommt, hat das specifische Gewicht 9,8 und eine glänzend weisse, röthlich schimmernde Farbe. Wismuth schmilzt bei 264^0 und verflüchtigt sich bei Weissgluth; in trockener Luft wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht oxydirt; zum Glühen erhitzt verbrennt es mit blauer Flamme zu Wismuthtrioxid, Bi_2O_3; im Chlorgas entzündet sich das gepulverte Metall unter Bildung von Wismuthchlorid, $BiCl_3$, von Salpetersäure wird es leicht gelöst. Das Metall dient hauptsächlich zur Darstellung leicht schmelzbarer Legirungen.

Wismuthtrioxid, Bi_2O_3, ist ein gelbes Pulver; das Hydroxid desselben, $Bi(OH)_3$, löst sich sowohl in Alkalien als Säuren auf und spielt die Rolle einer Base und zugleich einer schwachen Säure. Leitet man in eine Auflösung von Wismuth-

trioxid in Kalilauge Chlorgas, so scheidet sich ein blutrother Niederschlag von **Wismuthsäure** aus, welcher getrocknet und gelinde erhitzt sich in braunes **Wismuthpentoxid**, Bi_2O_5, verwandelt.

Wismuthnitrat bildet durchsichtige Krystalle, $Bi(NO_3)_3 + 5H_2O$, welche durch Wasser zersetzt werden unter Freiwerden von Salpetersäure und Bildung basischer Salze, z. B. $Bi(OH)_2NO_3$, welches ein unlösliches, weisses, krystallinisches Pulver bildet, das als Arzneimittel im Gebrauch ist. Eine ähnliche Zersetzung erleiden alle löslichen Wismuthsalze; das Chlorid zerfällt mit Wasser in freie Salzsäure und **Wismuthoxychlorid**, $BiOCl$.

Man benutzt diese Reaction zur Nachweisung von Wismuth, indem man die salzsaure oder salpetersaure Lösung in Wasser giesst, welches dadurch milchig wird; Antimon, welches dasselbe Verhalten zeigt, lässt sich leicht von Wismuth trennen, indem Wismuthsulfid in Schwefelammonium unlöslich ist. Wird eine Wismuthverbindung auf Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, so wird Wismuth in Form eines spröden Metallkornes reducirt.

Vanadin.

Atomgewicht 51,2 = V.

Das Vanadin findet sich in einigen seltenen Mineralien, wie **Dechenit**, $Pb(VO_3)_2$, **Descloizit**, Pb_2VO_7 und **Vanadinit**, $Pb_3(VO_4)_2 + Pb_2\left\{\begin{matrix}PO_4\\Cl\end{matrix}\right.$, welcher letztere mit Apatit isomorph ist (s. S. 195) und es kommt auch in geringer Menge in einigen Eisenerzen vor. Zur Darstellung des Metalles wird ein Chlorid des Vanadins in einem Strom von reinem Wasserstoff zur Weissgluth erhitzt; man erhält es so als graues Pulver, welches bei starker Vergrösserung silberweiss und krystallinisch erscheint.

Vanadin bildet fünf Oxide, welche den Oxiden des Stickstoffs entsprechen; das wichtigste derselben ist **Vanadinpentoxid**, V_2O_5, dasselbe ist sehr wenig in Wasser löslich und hat eine braunrothe Farbe, bei Rothgluth schmilzt es und erstarrt beim Erkalten zu einer schön strahlig krystallinischen Masse. Mit basischen Oxiden bildet es eine Reihe von theils farblosen,

theils gefärbten Salzen, welche den verschiedenen Phosphaten entsprechen, wie die oben erwähnten Vanadinerze zeigen. Ammoniummetavanadat, NH_4VO_3, ist beinahe unlöslich in einer concentrirten Salmiaklösung und wird daher als farbloser krystallinischer Niederschlag erhalten, wenn man festes Ammoniumchlorid zu einer Lösung von Vanadinpentoxid in Ammoniak hinzufügt. Beim Glühen hinterlässt es reines Pentoxid. Man benutzt dieses Verhalten zur Trennung des Vanadins von anderen Metallen und zur quantitativen Bestimmung.

Kupfermetavanadat, $Cu(VO_3)_2$, ist ein hellgelber, krystallinischer Niederschlag, welcher durch schweflige Säure zersetzt wird unter Bildung von Metavanadinsäure, HVO_3, welche bronzefarbene, krystallinische Schuppen bildet.

Das Vanadin zeigt weiter grosse Analogie mit Phosphor, indem es ein flüchtiges Oxychlorid, $VOCl_3$, bildet; man erhält dasselbe, wenn man Chlor über erhitztes Trioxid oder ein Gemenge von Kohle und Pentoxid leitet. Es ist eine hellgelbe, bei 127^0 siedende Flüssigkeit, deren Dampf das Volumgewicht 86,9 hat und welche von Wasser in Salzsäure und Pentoxid zersetzt wird. Vanadin bildet ausserdem noch drei Chloride. Das Vanadintetrachlorid, VCl_4, entsteht, wenn das Metall in einem Chlorstrome erhitzt wird, als braune, bei 154^0 siedende Flüssigkeit. Dasselbe zerfällt langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erhitzen in freies Chlor und Vanadintrichlorid, VCl_3, welches pfirsichrothe krystallinische Schuppen bildet, die grosse Aehnlichkeit mit Chromichlorid besitzen (s. S. 244). Vanadindichlorid, VCl_2, wird erhalten, wenn man den Dampf des Tetrachlorids, mit Wasserstoff gemischt, durch eine rothglühende Röhre leitet; es bildet grüne, glimmerähnliche Blättchen.

Tantal.

Atomgewicht 182 = Ta.

Dieses Element findet sich fast immer zusammen mit Niob in einigen seltenen Mineralien, wie Tantalit, Columbit, Yttrotantalit u. s. w. Dieselben sind tantalsaure Salze des Eisens, Mangans, Yttriums u. s. w. Das Tantal ist nur als ein schwarzes Pulver bekannt, das durch keine Säuren, selbst nicht Königswasser angegriffen wird; an der Luft verbrennt es und

oxydirt sich zu Tantalpentoxid, Ta_2O_5, ein weisses Pulver, das sich mit basischen Oxiden zu tantalsauren Salzen vereinigt, wie Kaliumtantalat, $KTaO_3$; fällt man eine Lösung dieses Salzes mit Salzsäure, so erhält man Tantalsäure als weissen Niederschlag, der Lackmuspapier röthet. Erhitzt man ein Gemisch von Pentoxid und Kohle in einem Chlorstrome, so erhält man ein gelbes Sublimat von Tantalpentachlorid, $TaCl_5$; dessen Dampf das Volumgewicht 179,4 hat.

Niob.

Atomgewicht 94 = Nb.

Niob hat in jeder Beziehung die grösste Aehnlichkeit mit Tantal und kommt in der Natur fast immer mit ihm zusammen vor. Man trennt dieselben, indem man die gemischten Oxide mit Aetzkali schmilzt und die Schmelze mit Flusssäure behandelt, wodurch das Niob in leicht lösliches Kalium-Nioboxyfluorid, $2KFl + NbOFl_3$, und das Tantal in schwer lösliches Kalium-Tantalfluorid, $2KFl + TaFl_5$, verwandelt wird.

Metalle der Goldgruppe.

Gold.	Ruthenium.
Platin.	Iridium.
Palladium.	Osmium.
Rhodium.	

Gold.

Atomgewicht 196,2 = Au *(Aurum)*.

Das Gold findet sich fast nur gediegen, hauptsächlich in Adern in den ältesten geschichteten und krystallinischen Felsarten und in dem durch ihre Verwitterung gebildeten angeschwemmten Sande; es ist in der Natur sehr verbreitet, kommt aber nur in einigen Gegenden in grösserer Menge vor. In

Siebenbürgen findet es sich mit Tellur verbunden als seltenes Mineral; ausserdem enthält fast aller Eisenkies eine geringe Menge von Gold, und vor der Entdeckung der Goldfelder Californiens und Australiens hat man es daraus gewonnen. Aus goldführendem Sande gewinnt man das Gold durch Waschen, indem man denselben mit Wasser aufschlämmt und die leichteren Sandkörner wegwäscht, während das schwere Gold sich auf dem Boden des Gefässes sammelt. Goldhaltige Gesteine werden zu Pulver gestampft, dasselbe geschlämmt und der Rückstand mit Quecksilber behandelt, in welchem das Gold sich löst. Aus dem Goldamalgam wird das Quecksilber durch Destillation entfernt. Gold ist ein schön gelbes Metall, das einen grossen Glanz besitzt und beinahe so weich als Blei ist. Sein specifisches Gewicht ist 19,3, es schmilzt bei starker Weissglühhitze und ist bei sehr hoher Temperatur flüchtig. Es ist das dehnbarste aller Metalle und kann zu ausserordentlich feinem Draht ausgezogen und zu sehr dünnen Blättchen ausgehämmert werden, welche grünes Licht durchlassen. An der Luft behält es seinen Metallglanz bei jeder Temperatur; von Schwefelwasserstoff wird es nicht, wie Silber, angegriffen, und alle einfachen Säuren, mit Ausnahme von Selensäure, haben keine Wirkung darauf; in Königswasser und anderen Flüssigkeiten, aus denen sich Chlor entwickelt, dagegen löst es sich leicht auf. Chemisch reines Gold erhält man dadurch, dass man das käufliche Metall in Königswasser löst und zu dieser Lösung Eisenvitriol fügt, wodurch das Gold als feines, braunes Pulver niederfällt:

$$2\,AuCl_3 + 6\,FeSO_4 = 2\,Au + 2\,Fe_2(SO_4)_3 + Fe_2Cl_6.$$

Reines Gold ist zu weich, um für sich verarbeitet zu werden, man legirt es deshalb mit Silber oder Kupfer, wodurch es härter und leichter schmelzbar, aber weniger geschmeidig wird.

Von den Goldverbindungen ist das Goldtrichlorid, $AuCl_3$, die wichtigste; man erhält dasselbe als braune, zerfliessliche Masse, wenn man die Lösung von Gold in Königswasser zur Trockne verdampft. Es verbindet sich mit vielen Chloriden zu krystallisirten Doppelsalzen, wie $AuCl_3 + HCl$, $AuCl_3 + NaCl + H_2O$. Erhitzt man Goldtrichlorid bis zum Schmelzpunkte des Zinns, so entweichen 2 Atome Chlor und eine weisse, in Wasser unlösliche Masse von Goldmonochlorid, $AuCl$, bleibt zurück; dasselbe verwandelt sich mit Kalilauge übergossen in ein violettes Pulver, das Goldmonoxid, Au_2O, welches keine Salze bildet. Wird eine Lösung von Goldtrichlorid mit

gebrannter Magnesia versetzt und dann gelinde erwärmt, so erhält man ein braunes Pulver, aus welchem Salpetersäure Magnesia auflöst und Goldtrioxid, Au_2O_3, zurücklässt. Dasselbe zerfällt beim gelinden Erhitzen in Gold und Sauerstoff; dieselbe Zersetzung erleidet es, wenn es dem Lichte längere Zeit ausgesetzt wird. Das Goldtrioxid ist ein säurebildendes Oxid, dessen Salze Aurate genannt werden. Kaliumaurat, $KAuO_2$, kann leicht krystallisirt erhalten werden. Eine Goldtrichloridlösung giebt mit überschüssigem Ammoniak versetzt einen gelbbraunen Niederschlag, das Knallgold, welches beim gelinden Erhitzen oder Draufschlagen mit dem Hammer äusserst heftig explodirt.

Um Gold in einer Lösung nachzuweisen, setzt man Eisenvitriollösung hinzu, wodurch das Gold als Metallpulver niedergeschlagen wird, welches vor dem Löthrohr leicht zu einem gelben Metallkorn schmilzt; man weist es ferner nach durch die Bildung von Goldpurpur, wenn man zu einer Goldlösung ein Gemisch der zwei Zinnchloride fügt (s. S. 252).

Platin.

Atomgewicht 194,5 = Pt.

Das Platin ist ein verhältnissmässig seltenes Metall, welches im gediegenen Zustande in Form kleiner Körner, gewöhnlich legirt mit Eisen und kleinen Mengen der sogenannten Platinmetalle sich im angeschwemmten Sande im Ural, in Brasilien, Neugranada und auf der Insel Borneo findet. Seine ursprüngliche Lagerstätte sind wahrscheinlich ältere geschichtete Gesteine, in welchen es aber bis jetzt noch nicht beobachtet worden ist.

Die ältere Methode, das Platin aus diesem Erz abzuscheiden, besteht darin, dass man es mit Königswasser behandelt, die saure Lösung mit Salmiak versetzt und den Niederschlag von Platinammoniumchlorid, $2NH_4Cl + PtCl_4$, trocknet und glüht, wobei Platin als poröse Masse (Platinschwamm) zurückbleibt. Die schwammige Masse wird dann stark zusammengepresst und im glühenden Zustande ausgehämmert, wodurch sie dicht und geschmeidig wird, indem die einzelnen Theilchen sich gleich dem Eisen zusammenschweissen.

In neuerer Zeit schmilzt man das Platinerz in einem durch das Knallgasgebläse erhitzten Kalktiegel; hierbei bildet sich eine Legirung von Platin mit Iridium und Rhodium, und die anderen Beimischungen des Erzes werden entweder bei der hohen Temperatur verflüchtigt oder vom Tiegel aufgesaugt. Diese Legirung hat gewisse Vorzüge vor reinem Platin voraus; sie ist härter und wird selbst von Königswasser nur schwierig angegriffen.

Das Platin hat eine zinnweisse Farbe, ist an der Luft ganz unveränderlich und schmilzt nur in der Hitze des Knallgasgebläses; sein specifisches Gewicht ist 21,5. Säuren haben keine Einwirkung darauf, nur in Königswasser löst es sich auf; man benutzt es deshalb und wegen seiner Schwerschmelzbarkeit zu chemischen Geräthschaften. Von den Alkalien wird es in der Glühhitze angegriffen. Platin hat die Eigenschaft, Gase auf seiner Oberfläche zu verdichten, besonders im feinvertheilten Zustande; bringt man Platinschwamm in Knallgas, so kommt er bald ins Glühen und entzündet das Gasgemisch. In noch erhöhtem Maasse besitzt diese Eigenschaft das Platinschwarz, ein schwarzes Pulver aus Platin im äusserst fein vertheilten Zustande bestehend, das man erhält, indem man einen Ueberschuss von Natriumcarbonat und etwas Zucker zu einer Platinchloridlösung setzt und die Lösung zum Sieden erhitzt.

Platintetrachlorid, $PtCl_4$, ist die wichtigste Verbindung dieses Metalles, aus der man alle übrigen erhält. Platin löst sich in Königswasser mit gelbrother Farbe. Wird diese Lösung verdampft, so erhält man Krystalle von der Formel $PtCl_4 + 2HCl$, welche beim Erhitzen Chlorwasserstoff abgeben und braunes, zerfliessliches Platintetrachlorid hinterlassen. Dasselbe bildet mit den Chloriden der Alkalimetalle Doppelsalze, von welchen die des Kaliums, Rubidiums, Cäsiums und Ammoniums in Wasser sehr schwer löslich sind und wasserfrei in Würfeln krystallisiren. Das Natriumsalz krystallisirt in leicht löslichen, grossen, gelben Krystallen, $PtCl_4 + 2NaCl + 9H_2O$.

Wird Platintetrachlorid einer Temperatur von 200^0 ausgesetzt, so giebt es die Hälfte seines Chlors ab und verwandelt sich in Platindichlorid, $PtCl_2$, ein in Wasser nicht lösliches, grünes Pulver.

Platin bildet zwei den Chloriden entsprechende Oxide, Platinmonoxid, PtO, und Platindioxid, PtO_2, welche sich nur schwierig rein erhalten lassen und leicht in Sauerstoff

und Platin zerfallen; beide sind Basen, deren Salze noch wenig untersucht sind.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Platindichlorid hat man eine Reihe merkwürdiger Verbindungen erhalten, welche Platin, Wasserstoff und Stickstoff enthalten und ähnlich dem Ammoniak sich mit Säuren zu gut krystallisirten Salzen verbinden. Diese Platinbasen können als Ammoniumverbindungen betrachtet werden, in welchen Wasserstoff theilweise durch zwei- oder vierwerthiges Platin ersetzt ist.

Palladium.

Atomgewicht 106,2 = Pd.

Das Palladium hat grosse Aehnlichkeit mit Platin, seine Farbe ist aber etwas lichter und es ist leichter schmelzbar; sein specifisches Gewicht ist 11,4. Um es darzustellen, neutralisirt man die Lösung, aus welcher das Platin durch Salmiak gefällt worden, mit Soda und setzt dann Quecksilbercyanid hinzu, wodurch weisses, unlösliches Palladiumcyanid gefällt wird, welches beim Glühen schwammiges Palladium hinterlässt.

Palladiumtetrachlorid, $PdCl_4$, bildet sich, wenn man das Metall in Königswasser auflöst; man erhält so eine dunkelbraune Lösung, welche sich beim Eindampfen zersetzt und Palladiumdichlorid, $PdCl_2$, als braune Masse zurücklässt. Beide Chloride bilden krystallisirte Doppelsalze mit den Chloriden der Alkalimetalle.

Palladiumdijodid, PdJ_2, wird als schwarzer Niederschlag erhalten, wenn man Palladiumdichlorid zu der Lösung eines Metalljodids fügt; man benutzt diese Reaction in der quantitativen Analyse, um Jod von Chlor und Brom zu trennen.

Rhodium.

Atomgewicht 104,1 = Rh.

Wenn man die Lösung, aus welcher Platin und Palladium gefällt sind, mit Salzsäure angesäuert zur Trockne verdampft

und den Rückstand mit Alkohol wäscht, so bleibt das Salz $Rh_2Cl_6 + 6NaCl$ zurück, welches bei Weissglühhitze zersetzt wird.

Rhodium ist ein weisses, sehr sprödes Metall, welches das specifische Gewicht 11 hat und viel schwieriger schmelzbar ist als Platin. Das reine Metall ist nicht in Königswasser löslich, aber wenn es mit Platin legirt ist löst es sich auf. Es bildet nur ein Chlorid Rh_2Cl_6, das sich mit den Chloriden der Alkalimetalle zu schön krystallisirten, rothgefärbten Doppelsalzen verbindet. Erhitzt man das pulverförmige Metall an der Luft oder schmilzt es mit Salpeter, so oxydirt es sich zu Rhodiumdioxid, RhO_2, ein braunes, in Säuren unlösliches Pulver. Ausserdem bildet es noch drei andere Oxide, RhO, Rh_2O_3 und RhO_3, von welchen das Sesquioxid basische Eigenschaften besitzt.

Ruthenium.

Atomgewicht 103,5 = Ru.

Dieses Metall kommt als Legirung mit Osmium und Iridium verbunden vor. Glüht man dieselbe in einem Luftstrome, so verflüchtigt sich Osmiumoxid und ein Gemisch von Rutheniumoxid und Iridium bleibt zurück. Das durch Reduction im Wasserstoffstrome erhaltene Metall ist dem Iridium sehr ähnlich und ist noch schwieriger schmelzbar als dieses; von Königswasser wird es kaum angegriffen, es verbindet sich aber mit Chlor beim Erhitzen zu Rutheniumdichlorid, $RuCl_2$, und Trichlorid, Ru_2Cl_6; ausserdem existirt noch ein Tetrachlorid, das aber nur in Verbindung mit anderen Chloriden bekannt ist. Ruthenium bildet fünf Oxide RuO, Ru_2O_3, RuO_2, RuO_3 und RuO_4. Das Sesquioxid ist ein schwarzblaues Pulver und entsteht, wenn das Metall bei Luftzutritt erhitzt wird. Das Tetroxid, RuO_4, wird erhalten, wenn man das Metall mit Salpeter und Aetzkali schmilzt, die Schmelze in Wasser löst und Chlor hindurch leitet. Es bildet glänzend gelbe Krystalle, ist leicht flüchtig und riecht wie Stickstofftetroxid; seine Dämpfe greifen die Athmungsorgane heftig an.

Iridium.

Atomgewicht 192,7 = Ir.

Dieses Metall findet sich gewöhnlich mit Osmium verbunden, welche Legirung von Königswasser nicht angegriffen wird. Mischt man dieselbe mit Kochsalz und leitet Chlorglas über die rothglühende Mischung, so verflüchtigt sich Osmiumchlorid und ein Doppelsalz von Iridium- und Natriumchlorid bleibt zurück.

Iridium ist ein stahlgraues, sprödes, äusserst schwer schmelzbares Metall, welches drei Chloride bildet, $IrCl_2$, Ir_2Cl_6, $IrCl_4$, von denen das Erste nur in Verbindung mit anderen Chloriden bekannt ist.

Iridiumtetrachlorid, $IrCl_4$, erhält man durch Auflösen des sehr feinvertheilten Metalles oder eines seiner Oxide in Königswasser; es bildet eine amorphe, schwarze, zerfliessliche Masse und verbindet sich mit den Chloriden der Alkalimetalle zu krystallisirten Doppelsalzen. Kocht man seine Lösung mit Kalilauge, so erhält man Iridiumtetrahydroxid, $Ir(OH)_4$, als indigoblauen Niederschlag.

Osmium.

Atomgewicht 198,6 = Os.

Dieses Metall ist dadurch ausgezeichnet, dass es beim Glühen an der Luft leicht zu Osmiumtetroxid oxydirt wird, ein flüchtiger Körper, den man in Kalilauge auffängt. Setzt man Quecksilber zu dieser Lösung, so bildet sich ein Amalgam, das bei der Destillation reines Osmium zurücklässt. Osmium ist unschmelzbar; beim stärksten Erhitzen sintert es nur zusammen und bildet eine spröde, schwarzblaue Masse. Im feinvertheilten Zustande ist es leicht verbrennlich und löst sich in Salpetersäure und Königswasser, was das stark erhitzte Metall nicht thut.

Osmium bildet drei Chloride, $OsCl_2$, Os_2Cl_6 und $OsCl_4$, welche mit den Chloriden der Alkalimetalle Doppelsalze bilden,

Zu Seite 267.

Wasserstoff 1	Lithium 7,01	—	Beryllium 9,2	—	Bor 11	—	—	—	Kohlenstoff 11,97	Stickstoff 14,01	—	Sauerstoff 15,96	—	Fluor 19,1	—	—	—	—
—	Natrium 22,99	—	Magnesium 23,94	—	Aluminium 27,3	—	—	—	Silicium 28	Phosphor 30,96	—	Schwefel 31,98	—	Chlor 35,37	—	—	—	—
—	Kalium 39,04	—	—	Calcium 39,90	—	Scandium 44	—	—	Titan 48	—	Vanadin 51,2	—	Chrom 52,4	—	Mangan 54,8	Eisen 55,9	Kobalt 58,6	Nickel 58,6
—	—	Kupfer 63,1	Zink 64,9	—	Gallium 69,8	—	—	—	—	Arsen 74,9	—	Selen 79	—	Brom 79,75	—	—	—	—
—	Rubidium 85,2	—	—	Strontium 87,2	—	Yttrium 89,5	—	—	Zirkonium 90	—	Niob 94	—	Molybdän 95,6	—	—	Ruthenium 103,5	Rhodium 104,1	Palladium 106,2
—		Silber 107,66	Cadmium 111,6	—	Indium 113,4	—	—	—	Zinn 117,8	Antimon 122	—	Tellur 126,3	—	Jod 126,53	—	—	—	—
—	Cäsium 133	—	—	Baryum 136,8	—	Lanthan 139	Cer 141,2	Didym 147	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	Erbium 166	—	—	Tantal 182	—	Wolfram 184	—	Iridium 192,7	Platin 194,5	Gold 196,2	Osmium 198,6
—	—	Quecksilber 199,8	—	—	Thallium 203,6	—	—	—	Blei 206,4	Wismuth 210	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	Thorium 231,5	—	—	—	Uran 240	—	—	—	—	—

und mit Sauerstoff verbindet es sich zu fünf Oxiden, die denen des Rutheniums entsprechen.

Osmiumtetroxid, OsO_4, bildet lange, farblose Krystalle, welche unter 100° schmelzen und bei wenig höherer Temperatur kochen; sein Dampf hat einen äusserst stechenden Geruch und greift die Augen furchtbar an.

Das natürliche System der Elemente.

In der nebenstehenden Tabelle sind alle genauer bekannten Elemente nach steigendem Atomgewicht in Horizontalreihen geordnet. Ein Blick darauf zeigt, dass in dieser Weise die Verticalreihen die verschiedenen natürlichen Familien der Elemente enthalten wie die Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Stickstoffgruppe, Sauerstoffgruppe, Chlorgruppe u. s. w. In jeder derselben nimmt das Atomgewicht für jede Horizontalreihe nahe um dieselbe Zahl zu, wie z. B.:

Li	7,01						
Na	22,99			F	19,1	N	14,01
K	39,04	Ca	39,9	Cl	35,37	P	30,96
Rb	85,2	Sr	87,2	Br	79,75	As	74,9
Cs	133	Ba	136,8	I	126,53	Sb	122

Hieraus ergiebt sich, dass, wenn das Atomgewicht um eine gewisse Zahl, wie etwa 16 oder 45—50 zugenommen hat, in der Tabelle Elemente von sehr ähnlichen Eigenschaften sich wiederfinden, woraus folgt, dass die chemischen Eigenschaften der Elemente eine periodische Function des Atomgewichtes sind. Die Grösse desselben übt einen mehr oder weniger eigenthümlichen Einfluss auf den chemischen Charakter der Elemente gewisser Gruppen aus. So finden wir z. B., dass in der Borgruppe und Stickstoffgruppe die niederen Glieder vorzugsweise starke Säuren bilden, die höheren dagegen mehr geneigt sind, basische Oxide zu geben, während die mittleren wie Aluminium Oxide bilden, welche sich zugleich wie schwache Basen und schwache Säuren verhalten. Die Elemente der Gruppe des Sauerstoffs und des Fluors sind vorzugsweise säurebildende, und geben um so stärkere Säuren, je kleiner ihr Atomgewicht ist. Zieht man von Bor bis Wolfram eine schiefe Linie, so sind die ober-

halb derselben liegenden Elemente vorzugsweise säurebildend und die unterhalb derselben sich befindlichen basenbildend.

Unter den vielen anderen Beziehungen, welche das natürliche System hervortreten lassen, finden wir weiter, dass die Elemente einer Verticallinie mit denen einer naheliegenden häufig durch Isomorphismus oder ähnliche chemische Eigenschaften verbunden sind. So schliesst sich das Vanadin durch sein flüchtiges Oxychlorid und den Isomorphismus der Vanadate mit Phosphaten und Arsenaten enge an die Stickstoffgruppe an; andererseits zeigt es grosse Aehnlichkeit mit Niob, Chrom und Molybdän, welche letztere durch den Isomorphismus der Chromate und Molybdate mit Sulfaten und Selenaten mit der Schwefelgruppe verknüpft sind, wie das Mangan mit der Chlorgruppe, indem die Perchlorate isomorph mit den Permanganaten sind.

Eigenthümliche Beziehungen zeigen sich ferner, wenn man die Wasserstoff- und Chlorverbindungen der verschiedenen Gruppen vergleicht, wie:

$$LiCl, \quad BeCl_2, \quad BCl_3, \quad CH_4, \quad NH_3, \quad OH_2, \quad FH.$$

Die Anzahl der Atome einwerthiger Elemente, welche sich mit einem Atom der Elemente der verschiedenen Gruppen verbinden, oder deren chemischer Werth ist demnach auch eine periodische Function des Atomgewichtes. Nehmen wir nun eine andere Reihe, welche Elemente enthält, die sich in zwei Verhältnissen mit Chlor vereinigen, so finden wir auch hier, dass die Anzahl der Chloratome mit steigendem Atomgewicht erst zu- und dann wieder abnimmt:

$$AgCl, CdCl_2, JnCl_3, SnCl_4, SbCl_3, TeCl_2, JCl, SbCl_5, TeCl_4, JCl_3,$$

bei der Oxydation dagegen nimmt die Anzahl der Sauerstoffatome mit steigendem Atomgewicht stetig zu:

$$Ag_2O, \quad Cd_2O_2, \quad Jn_2O_3, \quad Sn_2O_4, \quad Sb_2O_5, \quad Te_2O_6, \quad J_2O_7.$$

Aehnlich verhalten sich die Hydroxide, bei denen die Anzahl der Hydroxyle erst zu- und dann abnimmt, aber die der Sauerstoffatome stetig wächst.

Es muss noch hier bemerkt werden, dass die Elemente der Eisengruppe, die der zwei der Reihen Platinmetalle sowie die der Cergruppe, welche unter sich nahe übereinstimmende Atomgewichte haben, nicht wie andere natürliche Familien Verticalreihen, sondern Horizontalreihen bilden, und dass ferner

der Zusammenhang verschiedener Elemente besser sichtbar wird, wenn man die Tabelle in Spiralform auf einen Cylinder aufträgt. Dann kommen die durch Isomorphismus und andere Eigenschaften unter sich verwandte Elemente der Eisen-, Kupfer- und Magnesiumgruppe, sowie die verschiedenen edlen Metalle u. s. w. in nächster Nähe zusammen.

Eine Erklärung für die hier kurz dargelegten Regelmässigkeiten ist bis jetzt nicht gefunden worden; die weitere Entwickelung unserer Wissenschaft wird dieselbe aber wohl in nicht zu langer Zeit geben.

Spectralanalyse.

Im Vorhergehenden wurde schon einigemal auf die Spectralanalyse verwiesen. Diese analytische Methode, welche erst in der neueren Zeit durch die Untersuchungen von Bunsen und Kirchhoff in die Wissenschaft eingeführt wurde, zeichnet sich vor allen bisher gebräuchlichen durch eine ausserordentliche Einfachheit und Sicherheit aus. Schon seit längerer Zeit weiss man, dass, wenn gewisse Körper, wie die Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle, in der Löthrohrflamme oder einer anderen nicht leuchtenden Flamme erhitzt werden, sie derselben eine eigenthümliche Färbung ertheilen, vermittelst der man das Vorhandensein dieser Substanzen nachweisen kann, aber nur dann, wenn keine anderen die Flamme färbenden Körper zugleich gegenwärtig sind, weil sonst die Farben sich vermischen oder einander verdecken. Die Verbindungen des Natriums färben die Flamme intensiv gelb, die des Kaliums violett; ein Gemisch der beiden erzeugt aber selbst dann eine gelbe Färbung, wenn Natrium nur in sehr geringer Menge vorhanden ist, weil die gelbe Natriumfarbe viel intensiver ist, als das schwache Violett des Kaliums. Diese Schwierigkeit wird aber vollständig vermieden, wenn man die Flamme statt mit dem blossen Auge durch ein Prisma beobachtet. Man gebraucht hierzu ein dreiseitiges Glasprisma; ein jeder durch das Prisma gehende Lichtstrahl wird gebrochen oder von seinem Wege abgelenkt, und diese Ablenkung ist bei jeder Farbe eine andere. Beobachtet man auf diese Weise rein weisses Licht,

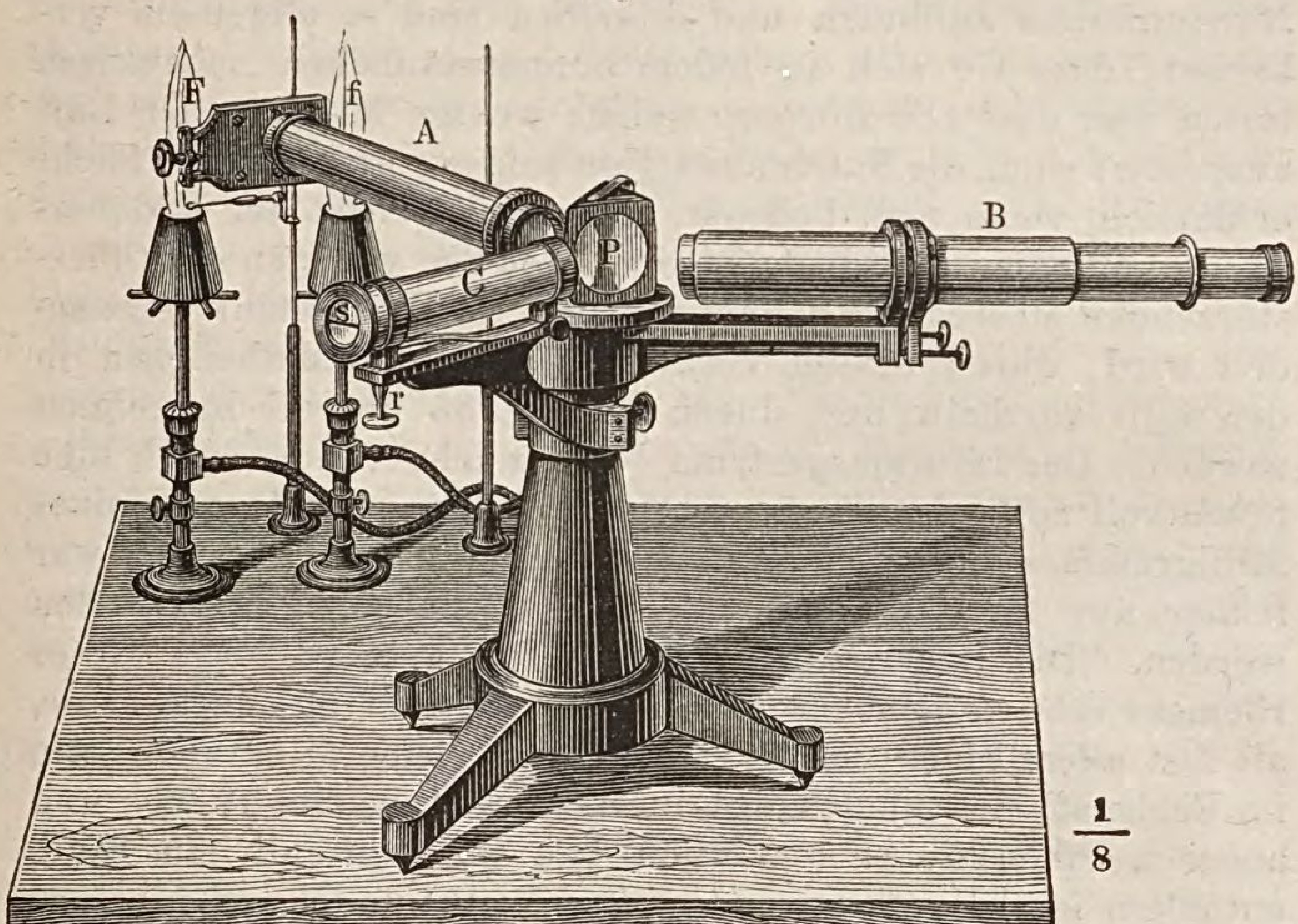
z. B. das einer Kerzenflamme, so sieht man einen ununterbrochen farbigen Streifen, indem weisses Licht aus verschieden gefärbten Strahlen zusammengesetzt ist, in welche es durch das Prisma zerlegt wird. Man nennt ein solches farbiges Band ein Spectrum; man unterscheidet in demselben sieben Hauptfarben, die sogenannten Regenbogenfarben, welche auf der einen Seite mit Roth (den am wenigsten brechbaren Strahlen) anfangen und auf der anderen mit Violett (dessen Strahlen am stärksten abgelenkt werden) aufhören. Jedes rein weisse Licht giebt dasselbe ununterbrochene Spectrum (s. Spectraltafel Nr. 1).

Lässt man dagegen das Licht einer der oben erwähnten gefärbten Flamme durch einen feinen Spalt auf das Prisma fallen, so findet man, dass dasselbe vom weissen Licht wesentlich verschieden ist, dass in demselben nur gewisse farbige Strahlen enthalten sind, und dass sein Spectrum nur aus einzelnen hellen Bändern oder Linien besteht. Das einfache Spectrum der gelben Natriumflamme enthält eine gelbe Linie (Nr. 5); das violette Licht des Kaliums wird durch das Prisma in zwei Farben zerlegt und giebt ein Spectrum, welches aus zwei Linien besteht, von welchen die eine im äussersten Roth, die andere im Violett liegt (Nr. 4). Jedes chemische Element giebt ein Spectrum, welches aus eigenthümlichen hellen Linien zusammengesetzt ist, deren Lage unveränderlich ist, und welche nur durch den besonderen einfachen Stoff und keinen anderen erzeugt werden. Sind in einer Flamme Natrium- und Kaliumverbindungen zugleich vorhanden, so sind im Spectrum derselben neben der gelben Natriumlinie die Kaliumlinien so deutlich sichtbar, als ob kein Natrium vorhanden wäre.

Das Instrument, welches zu diesen Beobachtungen gebraucht wird, nennt man Spectroskop (Fig. 66). Dasselbe besteht aus einem Flintglasprisma *P*, welches auf einem Gestell von Eisen befestigt ist; die Röhre *A* ist an dem Ende, welches der Lichtquelle zugedreht ist, durch eine mit einem Spalt versehene Platte verschlossen, durch welchen die Lichtstrahlen eintreten und auf das Prisma fallen. Das durch die gebrochenen Strahlen erzeugte Spectrum beobachtet man durch ein Fernrohr *B*, um das Bild zu vergrössern. Vermittelst einer besonderen Vorrichtung kann man zwei verschiedene Spectren zu gleicher Zeit ins Gesichtsfeld bringen, um die Lage der verschiedenen Linien genau vergleichen zu können.

Die Vorzüge dieser neuen Methode der chemischen Analyse beruhen nicht nur auf ihrer Einfachheit und der Leichtigkeit, mit der die Gegenwart irgend eines Elementes mit Sicherheit nachgewiesen werden kann, sondern zugleich auch auf der ausserordentlichen Empfindlichkeit derselben, und ihre grosse Wich-

Fig. 66.



$\frac{1}{8}$

tigkeit für die Wissenschaft geht daraus hervor, dass sie, obgleich erst seit dem Jahre 1860 in Gebrauch, schon fünf neue Elemente zu der Zahl der früher bekannten hinzugefügt hat.

Die Spectraltafel am Ende dieses Buches stellt die Spectren der Alkali- und Erdalkalimetalle dar, wie sie im Spectroskop erscheinen. Nr. 1 stellt das Sonnenspectrum dar; Nr. 2 das des Cäsiums; Nr. 3 das des Rubidiums. Diese zwei Alkalimetalle wurden von Bunsen im Wasser der Dürkheimer Saline entdeckt, sind aber seitdem in vielen anderen Mineralquellen, in verschiedenen Mineralien, wie Glimmer und anderen Silicaten aufgefunden worden. In Pflanzenaschen, z. B. in der Asche der Runkelrüben, Kaffee, Taback, Reben, Eiche, ist Rubidium, aber kein Cäsium enthalten. Dieselben sind also in der Natur sehr verbreitet, kommen aber immer nur in kleiner Menge vor. Wie schon früher erwähnt, haben sie in ihren Eigenschaften eine so grosse Aehnlichkeit mit Kalium,

dessen Spectrum (Nr. 4) aus einer rothen und einer violetten Linie besteht, dass sie früher damit verwechselt wurden. Natriumverbindungen geben im Spectroskop eine scharf begrenzte, ausserordentlich glänzende gelbe Linie (Nr. 5). Diese Reaction ist die empfindlichste, welche die Chemie kennt, und es lässt sich mit derselben $^1/_{3000000}$ eines Milligrammes eines Natriumsalzes auffinden und dieselben sind so allgemein verbreitet, dass sie sich in jedem Sonnenstäubchen nachweisen lassen und dass alle Körper, welche wenige Minuten der Luft ausgesetzt sind, die Natriumreaction zeigen; es ist dieses leicht erklärlich, wenn man bedenkt, dass zwei Drittel der Erdoberfläche von Salzwasser bedeckt sind, welches von den sich überstürzenden Meereswogen unaufhörlich in Wasserstaub verwandelt wird, durch dessen Verdunstung kleine Salztheilchen in der Luft vertheilt und durch die Winde überall hingeführt werden. Das Lithiumspectrum Nr. 6 zeichnet sich durch eine prachtvoll rothe Linie aus, vermittelst der man $^1/_{9000000}$ eines Milligrammes mit Sicherheit nachweisen kann. Lithium war früher nur in vier ziemlich seltenen Mineralien aufgefunden worden. Die Spectralanalyse aber hat gezeigt, dass dieses Element sehr weit verbreitet ist und sowohl im Meerwasser, als fast allem Fluss- und Quellwasser, in vielen Mineralien, wie im Feldspath des Odenwaldes, in Meteorsteinen, im Taback und anderen Pflanzen, in der Milch und im menschlichen Blute enthalten ist. Die Spectren der Erdalkalimetalle sind nicht so einfach, wie die der Alkalimetalle; namentlich ist das des Baryums ziemlich verwickelt; dagegen zeichnen sich die der zwei neu entdeckten Metalle Thallium und Indium durch grosse Einfachheit aus; das des ersteren enthält eine scharf begrenzte glänzend grüne Linie, welche kein anderer bekannter Körper zeigt, und deren Beobachtung zur Entdeckung dieses Metalles führte; und auf dieselbe Weise wurde das Indium aufgefunden, als bei einer Untersuchung der Freiberger Zinkblende zwei bisher nicht bekannte blaue Linien im Spectroskop auftraten.

Ein Blick auf die Spectraltafel zeigt, dass keine der Linien eines Elementes von denen eines anderen bedeckt wird, und sind die verschiedenen Stoffe zusammen vorhanden, so tritt eine jede mit ihren eigenen Linien auf, aber nicht auf einmal, sondern nach dem Grade ihrer Feuchtigkeit erscheint eine nach der anderen und verblasst allmälig, gerade wie Nebelbilder.

Nicht bloss die Körper, welche die Eigenschaft haben, die Flamme zu färben, geben charakteristische Spectren, sondern

ein jedes Element, Metall oder Nichtmetall, es sei fest, flüssig oder gasförmig, giebt auf eine Temperatur erhitzt, bei der sein Dampf glühend wird, ein aus bestimmten Linien bestehendes Spectrum. Die meisten Metalle erfordern dazu eine viel höhere Temperatur, als die der gewöhnlichen Gasflamme; um dieselbe hervorzubringen, lässt man elektrische Funken zwischen zwei Spitzen, welche aus dem betreffenden Metalle bestehen, überschlagen, wodurch eine kleine Menge desselben verflüchtigt und dabei so stark erhitzt wird, dass es das ihm eigenthümliche Licht ausgiebt. Auf diese Weise können alle Metalle, unter anderen Eisen, Platin, Silber und Gold, durch die eigenthümlichen, hellen Linien, aus denen ihr Spectrum besteht, erkannt werden. Das Gallium wurde auf diese Weise entdeckt. Die Spectren der Gase erhält man ebenfalls dadurch, dass man sie durch Ueberspringen von elektrischen Funken stark erhitzt. Lässt man den Funken durch Wasserstoff schlagen, so nimmt er eine hellrothe Farbe an und erzeugt ein Spectrum, welches aus einer glänzend rothen, einer grünen und einer blauen Linie besteht; in Stickstoff erscheint der Funken violett und giebt ein Spectrum, das eine grosse Menge von Linien enthält, von denen die violetten besonders glänzend sind.

Lässt man das weisse Sonnenlicht auf den Spalt des Spectroskops fallen, und beobachtet das Spectrum desselben, so findet man, dass dasselbe verschieden ist, sowohl von denen der Elemente, als von dem ununterbrochenen der leuchtenden Kerzenflamme; dem letzteren ähnlich besteht es aus einem farbigen Streifen, welcher aber von einer grossen Anzahl feiner dunkler Linien unterbrochen ist. Diese Linien sind unregelmässig durch das Farbenbild zerstreut, mehr oder weniger scharf begrenzt und von verschiedener Schwärze, treten aber immer auf die gleiche Weise und genau an derselben Stelle im Sonnenspectrum auf. Diese Linien wurden zuerst von Fraunhofer, dem bekannten Optiker, genauer untersucht und mit Buchstaben bezeichnet; sie werden nach ihm Fraunhofer'sche Linien genannt. Die wichtigsten derselben zeigt Nr. 1 der Spectraltafel. Derselbe fand, dass die Spectren des Mondes und der Planeten (d. h. das reflectirte Sonnenlicht) genau dieselben Linien zeigen; dass dagegen in den Spectren der hellen

Fixsterne dunkle Linien auftreten, welche im Sonnenspectrum nicht vorkommen, und er zog daraus den Schluss, dass die im letzteren auftretenden dunklen Linien irgendwie in der Sonne selbst erzeugt werden müssen. Fraunhofer machte auch eine andere sehr wichtige Beobachtung; er fand nämlich, dass die Natriumlinie genau dieselbe Lage hat, wie die Linie *D* im Sonnenspectrum.

Durch die Untersuchungen Kirchhoff's ist die Ursache dieser Uebereinstimmung aufgefunden worden; derselbe hat entdeckt, aus welchem Grunde das Sonnenspectrum dunkle Linien enthält und dadurch den Weg gebahnt, die chemische Zusammensetzung der Sonne und der Fixsterne zu ermitteln. Die Erklärung ergiebt sich aus folgenden Beobachtungen.

Ein glühender, fester oder flüssiger Körper, wie das Drummond'sche Kalklicht, eine leuchtende Kerzenflamme (welche feste Kohlentheilchen enthält) oder ein weissglühendes geschmolzenes Metall giebt ein ununterbrochenes gefärbtes Spectrum; ein zum Glühen erhitztes Gas dagegen erzeugt ein Spectrum, welches aus einzelnen hellen Linien besteht, und diese hellen Linien werden in dunkle verwandelt, wenn sich hinter dem glühenden Gase eine Lichtquelle befindet, welche eine intensive Leuchtkraft besitzt und für sich ein ununterbrochenes Spectrum giebt. Im Spectrum der Natriumflamme zeigt sich die charakteristische gelbe Linie; aber sobald man durch diese Flamme hindurch das Drummond'sche Kalklicht aufs Prisma fallen lässt, so erhält man ein farbiges Spectrum, in welchem an dem Ort der hellen gelben Linie jetzt eine dunkle erscheint. Die gelbe Flamme hält alle die Lichtstrahlen zurück, welche dieselbe Brechbarkeit besitzen, wie die, welche sie selbst ausgiebt; das helle Spectrum wird daher an dieser Stelle abgeschwächt; es zeigt sich ein Schatten. Auf dieselbe Weise lässt sich das Spectrum eines jeden glühenden Gases umkehren, d. h. dessen helle Linien lassen sich in dunkle verwandeln, indem jeder gasförmige Körper nur die Art von hellen Strahlen absorbirt, welche er selbst aussendet, mit anderen Worten, dass er undurchsichtig für solche Strahlen ist. Vergleicht man nun mit einem genauen Spectralapparate, welcher eine starke Vergrösserung zulässt, die hellen Linien gewisser Metalle mit den dunklen Sonnenlinien, so findet man, dass eine jede Metalllinie genau übereinstimmt in der Lage sowohl, als in Breite und Intensität mit einer der dunklen Sonnenlinien. Die gelbe Linie des Natriums wie die Linie *D* des Sonnenspectrums lösen

sich bei starker Vergrösserung in zwei feine, dicht neben einander liegende Linien auf. Wird der Apparat nun so hergerichtet, dass beide Spectren zugleich eines über dem anderen in das Gesichtsfeld des Spectroskops fallen, so findet man, dass die Doppellinie *D* genau die Fortsetzung der doppelten Natriumlinie bildet. Das Spectrum des Eisens besteht aus einer grossen Anzahl von Linien, von denen 450 genau untersucht sind, und für eine jede derselben hat sich das Nämliche ergeben wie für die des Natriums. An derselben Stelle, wo sich eine helle Eisenlinie befindet, hat das Sonnenspectrum eine dunkle Linie, je glänzender die erstere erscheint, um so schwärzer ist die letztere. Das Auftreten der Fraunhofer'schen Linien im Spectrum der Sonne ist nun sehr einfach zu deuten; dieselben werden dadurch hervorgerufen, dass die betreffenden Metalle im gasförmigen Zustande in der Sonnenatmosphäre enthalten sind; durch dieselben hindurch dringt weisses Licht, welches von dem festen oder flüssigen weissglühenden Sonnenkörper ausgeht. Die glühenden Gase der Sonnenatmosphäre halten alle die Lichtstrahlen zurück, welche sie selbst aussenden, und das farbige Sonnenspectrum zeigt daher dunkle Linien oder Schatten. Sobald ein chemisches Element in der Atmosphäre der Sonne aufgefunden war, ergab sich von selbst, die Spectren anderer Elemente mit dem Sonnenspectrum zu vergleichen, und man hat auf diese Weise bis jetzt die Gegenwart von Wasserstoff, Natrium, Baryum, Calcium, Magnesium, Aluminium, Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, Chrom, Zink, Kupfer und Titan in der Sonnenatmosphäre nachgewiesen und zwar mit dem Grade von Gewissheit, den man überhaupt in irgend einem Probleme der Naturwissenschaft erreichen kann.

Durch die Spectralanalyse hat man weiter noch gefunden, dass die Metallatmosphäre der Sonne wiederum von einer Wasserstoffhülle umgeben ist und dass in beiden Schichten fortwährend die heftigsten Bewegungen stattfinden, und glühender Wasserstoff und Metalldämpfe Tausende von Meilen emporgeschleudert werden und so die unter dem Namen der Protuberanzen bekannten flammenähnlichen Auswüchse am Sonnenrand erzeugen.

Auf demselben Wege lässt sich die chemische Zusammensetzung der Fixsternatmosphären ermitteln, nur sind die experimentellen Schwierigkeiten hier viel grösser und die bis jetzt erlangten Ergebnisse noch unvollständig und zum Theil

nicht ganz sicher. Die dunklen Linien in den Fixsternspectren sind sowohl von denen der Sonne als auch unter sich verschieden, und folglich sind wir zum Schluss berechtigt, dass die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre der verschiedenen Fixsterne nicht dieselbe ist. Nur einige der hellsten Fixsterne sind genauer untersucht; unter diesen enthält der Aldebaran (im Sternbilde des Stieres) Wasserstoff, Natrium, Magnesium, Calcium, Eisen, Tellur, Antimon, Wismuth und Quecksilber; im glänzenden Sirius hat man dagegen bis jetzt nur Wasserstoff, Natrium und Magnesium mit Sicherheit aufgefunden.

Eine höchst merkwürdige Beobachtung wurde in der neuesten Zeit gemacht; am 15. Mai 1866 erschien plötzlich im Sternbilde der nördlichen Krone ein neuer Stern der dritten Grösse. Das Spectrum desselben wurde von Huggins und Miller in London, denen wir überhaupt unsere Kenntnisse über die chemische Natur der Fixsterne verdanken, genau untersucht; dieselben fanden, dass dasselbe aus zwei Spectren bestand; das Hauptspectrum war wie das der Sonne ein farbiger Streifen mit dunklen Linien, und das zweite bestand aus drei hellen Linien, welche mit denen des Wasserstoffs übereinstimmten. Dieser neue Stern hatte hiernach eine sehr eigenthümliche physikalische Beschaffenheit; wie die Sonne musste er aus einem festen oder flüssigen Kerne, der von einer Gasatmosphäre umgeben ist, bestehen, und ausserdem hatte ein plötzlicher Ausbruch eines brennenden Gases, höchst wahrscheinlich Wasserstoff, stattgefunden.

Das Licht dieses Sternes nahm sehr schnell ab, so dass er am 24. Mai nur noch mit dem Fernrohr sichtbar war; hierbei verschwanden die hellen Linien, aber das andere Spectrum blieb. Zur Erklärung dieser Erscheinung müssen wir annehmen, dass durch eine heftige Umwälzung in diesem Himmelskörper sich plötzlich eine bedeutende Menge Wasserstoff entwickelte, dass derselbe sich entzündete und die ganze Masse des Sternes aufs Heftigste erhitzte; aber sobald dieses Gas verbrannt war, trat Abkühlung ein, und der Stern erblich.

Eine ähnliche Erscheinung wurde im November 1876 gemacht, wo im Sternbilde des Schwans plötzlich ein heller Stern erschien, dessen Spectrum die hellen Linien des Wasserstoffs, Natriums und Magnesiums zeigte, und welcher ebenfalls wieder rasch verblich.

Ausser Planeten und Fixsternen beobachtet man am Himmel

die sogenannten Nebelflecke, welche die Astronomen in zwei Gruppen bringen; die einen lösen sich bei starker Vergrösserung gerade wie die Milchstrasse in einzelne Sternhaufen auf; die anderen, welche planetarische Nebel genannt werden, lassen nichts Ungleichartiges in sich erkennen, und ihre Spectren bestehen aus drei hellen Linien, worunter eine dem Wasserstoff und die zweite dem Stickstoff angehört; die Ursache der dritten, die in einigen fehlt, ist noch nicht ermittelt. Dieselben bestehen demnach aus glühender gasförmiger Materie und befinden sich in demselben Zustande, in dem nach der allgemein angenommenen Ansicht unser Sonnensystem sich einmal befunden haben muss. Auch einige Kometen sind durch das Spectroskop untersucht worden; die Kerne derselben zeigen ein aus hellen Linien gebildetes Spectrum und bestehen demnach aus glühenden Gasen.

Erst seit 1860 ist die Spectralanalyse in die Wissenschaft eingeführt; wir dürfen demnach, wenn wir auf die bis jetzt schon gewonnenen Resultate zurückblicken, erwarten, dass ihre weitere Ausbildung und Vervollkommnung uns noch grosse Entdeckungen bringen wird.

CHEMIE

DER

KOHLENSTOFFVERBINDUNGEN

ODER

ORGANISCHE CHEMIE.

Der Kohlenstoff ist der wichtigste und charakteristischste Bestandtheil des Thier- und Pflanzenkörpers. Wenn irgend ein organisirtes Gebilde bei Luftabschluss zum Glühen erhitzt wird, so bleibt Kohlenstoff in Form von amorpher, poröser Kohle zurück. Die Thier- und Pflanzenstoffe sind vorzugsweise das Material, um andere Kohlenstoffverbindungen darzustellen. Die Anzahl derselben ist ausserordentlich gross, grösser als die Verbindungen aller anderen Elemente zusammengenommen und dieselbe vermehrt sich noch täglich durch neuentdeckte. Die Substanzen, welche den Thier- und Pflanzenkörper zusammensetzen, sowohl als die meisten Verbindungen, welche man durch chemische Veränderungen daraus darstellen kann, besitzen gewisse Eigenthümlichkeiten; sie unterscheiden sich in verschiedener Beziehung von den Mineralkörpern. Man glaubte früher, dass dies davon herrühre, dass sie durch den Lebensprocess gebildet werden und nahm an, dass ein wesentlicher Unterschied bestehe zwischen organischen und unorganischen Körpern und theilte demnach die Chemie in organische und unorganische Chemie. So fand man, dass, während

unorganische Verbindungen sich eben so leicht in ihre Elemente zerlegen, als auch wieder daraus aufbauen liessen, die Synthese organischer Substanzen mit Schwierigkeiten verknüpft, welche zu einer Zeit so unüberwindlich schienen, dass man zur Annahme geführt wurde, die Elemente in der lebenden Natur folgten ganz anderen Gesetzen, als in der leblosen, und dass man zwar die im lebenden Körper erzeugten Verbindungen in andere organische Verbindungen umwandeln, solche aber nicht aus den Elementen darstellen könne.

Die weitere Entwickelung der Chemie zeigte aber bald, dass eine solche Ansicht falsch war; man erlangte eine nähere Einsicht in die Constitution der organischen Substanzen und fand Wege, auch im Organismus erzeugte Verbindungen synthetisch darzustellen.

Gewisse organische Körper unterscheiden sich allerdings wesentlich durch ihre Structur von allen anderen Substanzen; man nennt dieselben organisirt. Die einfache Zelle, der Keim des lebenden Organismus, zeigt diese organisirte Struktur, welche ein Product des Lebensprocesses ist und nicht künstlich erzeugt werden kann; krystallisirte und flüssige organische Verbindungen sind dagegen schon in so grosser Menge durch einfache Synthesen erhalten worden, dass es keinem Zweifel mehr unterliegt, dass alle dieselben sich künstlich darstellen lassen.

Das besondere Verhalten, welches die im lebenden Organismus erzeugten Verbindungen auszeichnet, beruht nur darauf, dass sie Kohlenstoffverbindungen sind und die Ursache muss demnach in der chemischen Natur des Kohlenstoffs zu suchen sein. Die meisten, namentlich die natürlich vorkommenden enthalten nur wenige Elemente; die grösste Anzahl besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; in vielen kommt auch Stickstoff vor; manche enthalten nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff und ferner giebt es solche, welche nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt sind. Dabei ist die Zahl der Atome, welche ein Molecül bilden, häufig eine sehr grosse; so enthält Zucker 45 und Stearin 173 Atome.

Der Grund hiervon liegt darin, dass die Kohlenstoffatome die Eigenschaft, sich mit sich selbst mit einem Theil ihrer Verbindungseinheiten zu verbinden, in einem viel höheren Grade besitzen, als die Atome irgend eines anderen Elementes; eine sehr grosse Anzahl von Kohlenstoffatomen können sich zu einer Gruppe ver-

einigen, welche in vielen Reactionen sich wie ein chemisches Ganzes verhält.

Der Kohlenstoff besitzt aber noch eine andere Eigenschaft, durch welche er sich von allen anderen Elementen unterscheidet: Alle freien Verbindungseinheiten einer solchen Atomgruppe können durch Wasserstoff gesättigt werden. Hieraus folgt, dass es eine sehr grosse Menge von Kohlenwasserstoffen giebt, während die anderen Elemente nur eine sehr beschränkte Anzahl von Wasserstoffverbindungen bilden. Die Kohlenwasserstoffe sind nicht nur die einfachsten Verbindungen des Kohlenstoffes, sondern auch für die Theorie die wichtigsten, da alle anderen Verbindungen dieses Elementes sich aus ihnen dadurch ableiten, dass Wasserstoff durch andere einfache oder zusammengesetzte Radicale vertreten ist. In der Mehrzahl der in der Natur vorkommenden ist ein Theil des Wasserstoffs durch Sauerstoff oder Hydroxyl, OH, ersetzt; in anderen ist Wasserstoff durch Stickstoff oder die einwerthige Gruppe NH_2 vertreten, aber nur bei den einfacheren Kohlenwasserstoffen kann aller Wasserstoff so ersetzt werden, und deshalb bildet Wasserstoff ebenfalls einen wesentlichen Bestandtheil der meisten Kohlenstoffverbindungen. Dieselben enthalten einen Rest des Kohlenwasserstoffs, von dem sie sich ableiten. Man kann daher den Theil der Chemie, den man bisher organische Chemie genannt hat, bezeichnen als: Die Chemie der Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate.

Constitution der Kohlenstoffverbindungen.

Kohlenstoff ist ein vierwerthiges Element; die einfachste Verbindung desselben ist das Sumpfgas, CH_4. Die vier darin enthaltenen Wasserstoffatome können durch andere Elemente ersetzt werden; durch Substitution des einwerthigen Chlors für Wasserstoff erhält man die folgenden Substitutionsproducte:

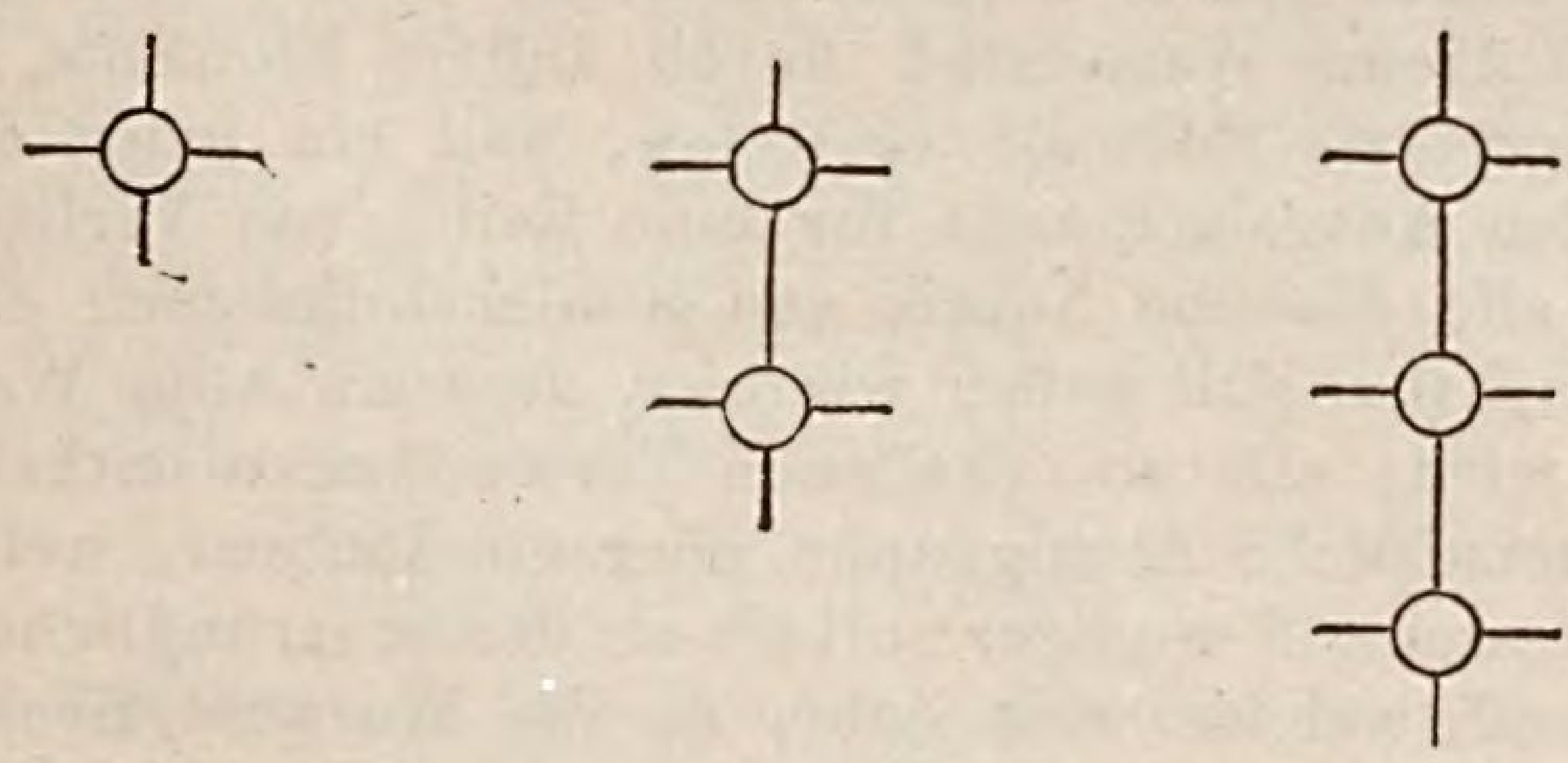
$$CH_4,\ CH_3Cl,\ CH_2Cl_2,\ CHCl_3,\ CCl_4.$$

Die vier Verbindungseinheiten des Kohlenstoffatoms können aber auch durch zweiwerthige Elemente gesättigt werden, wie im Kohlendioxid, CO_2, oder Schwefelkohlenstoff, CS_2, oder durch ein dreiwerthiges und ein einwerthiges, wie in der Blausäure, CNH, u. s. w.

Verbinden sich zwei vierwerthige Kohlenstoffatome mit einander, so ist der einfachste Fall der, dass eine Verbindungseinheit des einen Atoms eine des zweiten sättigt und eine aus 2 Atomen bestehende Gruppe bildet, in welcher noch sechs Verbindungseinheiten frei sind, welche mit Wasserstoff gesättigt den Kohlenwasserstoff, C_2H_6 bilden, von dem sich wie vom Sumpfgas eine Reihe von Verbindungen ableitet, welche alle die sechswerthige Gruppe C_2 enthalten. Vereinigen sich auf dieselbe Weise drei Kohlenstoffatome, so sättigen sich von den darin enthaltenen Verbindungseinheiten vier gegenseitig, und die acht übrigen geben mit Wasserstoff gesättigt die Verbindung C_3H_8.

Die folgende graphische Darstellung dieser Atomgruppen wird die Weise ihrer Bildung noch deutlicher machen:

C vierwerthig C_2 sechswerthig C_3 achtwerthig



Treten vier Kohlenstoffatome in Verbindung, so bleiben 10 Verbindungseinheiten frei, welche mit Wasserstoff gesättigt den Kohlenwasserstoff, C_4H_{10}, geben u. s. w. Wie man sieht, unterscheidet sich ein jeder dieser Kohlenwasserstoffe vom vorhergehenden durch einen Mehrgehalt von CH_2, und in der That kann man, vom untersten Glied anfangend, durch Hinzufügung von CH_2 diese homologe Reihe synthetisch aufbauen, und da sich das unterste Glied aus seinen Elementen zusammensetzen lässt, kann man kohlenstoffreiche organische Körper künstlich im Laboratorium darstellen.

Mit dieser Reihe von Kohlenwasserstoffen, die die allgemeine Formel C_nH_{2n+2} haben, laufen andere Reihen parallel, welche weniger Wasserstoff enthalten; durch Austritt von zwei Atomen Wasserstoff entsteht die Reihe C_nH_{2n} und durch weiteren Austritt von zwei Atomen die Reihe C_nH_{2n-2}:

C_nH_{2n+2}	C_nH_{2n}	C_nH_{2n-2}
CH_4 Methan	—	—
C_2H_6 Aethan	C_2H_4 Aethylen	C_2H_2 Acetylen
C_3H_8 Propan	C_3H_6 Propylen	C_3H_4 Allylen
C_4H_{10} Butan	C_4H_8 Butylen	C_4H_6 Crotonylen
u. s. w.	u. s. w.	u. s. w.

In den zwei letzteren Gruppen müssen die Kohlenstoffatome, von welchen Wasserstoff weggenommen wurde, sich mit den so frei gewordenen Verbindungseinheiten vereinigt haben:

$$\begin{array}{ccccc} \text{Aethylen} & \qquad & \text{Propylen} & \qquad & \text{Acetylen} \\ CH_2 & & CH_3 & & CH \\ \| & & | & & ||| \\ CH_2 & & CH & & CH \\ & & \| & & \\ & & CH_2 & & \end{array}$$

In einem jeden Kohlenwasserstoff lassen sich ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch andere Elemente oder zusammengesetzte Radicale vertreten, und ein jeder derselben bildet den Ausgangspunkt für eine Reihe von Verbindungen, welche alle dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten. Als einfachsten Fall haben wir hier, dass ein Atom Wasserstoff ersetzt wird; alle so erhaltenen Verbindungen enthalten eine gemeinschaftliche Atomgruppe oder ein Radical, welches ein Atom Wasserstoff weniger enthält als der ursprüngliche Kohlenwasserstoff, welchen man daher als die Wasserstoffverbindung des zusammengesetzten Radicals betrachten kann, oder als ein Molecül Wasserstoff, in welchem 1 Atom durch eine einwerthige Gruppe ersetzt ist, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\text{Wasserstoff}\quad \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\text{Methan oder}\\\text{Methylwasserstoff}\end{matrix}\quad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\text{Aethan oder}\\\text{Aethylwasserstoff}\end{matrix}$$

$$\left.\begin{matrix}C_3H_7\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\text{Propan oder}\\\text{Propylwasserstoff}\end{matrix}$$

Tritt Chlor an die Stelle des Wasserstoffs, so erhält man:

$$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\text{Chlorwasserstoff}\quad \left.\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix}\right\}\text{Methylchlorid}\quad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}\text{Aethylchlorid}$$

$$\left.\begin{matrix}C_3H_7\\Cl\end{matrix}\right\}\text{Propylchlorid.}$$

Statt Chlor kann man auch die Gruppe HO, das Hydroxyl, einführen und erhält so eine Reihe wichtiger Verbindungen, welche Alkohole genannt werden, und welche man als Wasser auffassen kann, in welchem Wasserstoff durch kohlenstoffhaltige Radicale ersetzt ist:

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ Wasser $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O$ Methylalkohol $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ Aethylalkohol

$\left.\begin{matrix}C_3H_7\\H\end{matrix}\right\}O$ Propylalkohol.

Dadurch, dass andere Elemente oder einwerthige Radicale Wasserstoff vertreten, erhält man eine grosse Reihe von Verbindungen, welche gewisse allgemeine Eigenschaften besitzen, die dadurch bedingt sind, dass sie dasselbe gemeinschaftliche Radical enthalten.

Aehnliche Verbindungen, wie diese, leiten sich von den Kohlenwasserstoffen der zwei anderen Reihen ab, wie:

C_3H_6 Propylen C_3H_5Cl Allylchlorid $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ Allylalkohol

Alle Körper, in welchen ein Theil der Kohlenstoffatome mit einander durch mehr als eine Verbindungseinheit vereinigt ist, haben die Eigenschaft mit einander gemein, dass sie leicht in Verbindungen übergehen, in welchen die Kohlenstoffatome nur einfach gebunden sind. So vereinigt sich Acetylen mit Wasserstoff zu Aethylen, welches durch weitere Aufnahme von Wasserstoff in Aethan übergeht. Allylalkohol geht durch Addition von Wasserstoff in Propylalkohol über:

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\H\end{matrix}\right\}O + H_2 = \left.\begin{matrix}C_3H_7\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Noch leichter als mit Wasserstoff vereinigen sich diese Körper mit den Elementen der Chlorgruppe:

Aethylen		Aethylenchlorid
$C_2H_4 + Cl_2$	=	$C_2H_4Cl_2$
Propylen		Propylenbromid
$C_3H_6 + Br_2$	=	$C_3H_6Br_2$

In diesen so erhaltenen Verbindungen lässt sich Chlor, Brom u. s. w. durch andere Elemente oder Radicale ersetzen; die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe zeigen hiernach das Verhalten von zweiwerthigen Radicalen:

$C_2H_4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ Aethylenalkohol $C_3H_6\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ Propylenalkohol

In anderen organischen Verbindungen hat man drei- und mehrwerthige Radicale aufzunehmen; das Propenyl, C_3H_5, enthält 3 Atome Wasserstoff weniger als der Propylwasserstoff und ist daher ein dreiwerthiges Radical, welches in den folgenden Verbindungen enthalten ist:

$$C_3H_5\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases}\text{ Propenylchlorid}\quad C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}\text{ Propenylalkohol oder Glycerin.}$$

Die kohlenstoffhaltigen Radicale sind ebensowenig wie die unorganischen Radicale enger geschlossene, unveränderliche Atomgruppen, sondern dieselben können mannigfache Veränderungen erleiden. Bei vielen derselben bleibt die Kohlenstoffgruppe unangegriffen, aber aus einem einwerthigen Radicale wird ein zwei- oder mehrwerthiges; so geht Aethylalkohol, eine Verbindung des einwerthigen Aethyls, durch Wasserentziehung in das zweiwerthige Aethylen über:

$$C_2H_6O - H_2O = C_2H_4.$$

In anderen Fällen geht aber die Zersetzung weiter, die Kohlenstoffgruppe selbst spaltet sich in zwei oder mehrere Bruchstücke. So zerfällt z. B. die Bernsteinsäure durch Elektrolyse in Kohlendioxid, Aethylen und Wasserstoff:

$$C_4H_6O_4 = 2CO_2 + C_2H_4 + H_2.$$

Wird ein essigsaures Salz mit einem Alkali erhitzt, so bildet sich Kohlendioxid und Methylwasserstoff:

$$C_2H_4O_2 = CO_2 + CH_4.$$

Während bei diesen Veränderungen kohlenstoffhaltige Radicale in mehrere gespalten werden, kann man umgekehrt durch Zusammenlagerung zweier kohlenstoffhaltiger Radicale Körper erhalten, welche sich wie Verbindungen eines einzigen Radicals verhalten. Man kann z. B. im Sumpfgas ein Atom Wasserstoff durch die einwerthige Gruppe Methyl ersetzen und erhält auf diese Weise Aethylwasserstoff; ersetzt man in diesem wiederum Wasserstoff durch Aethyl, so erhält man Butylwasserstoff, C_4H_{10}, u. s. w.

Das Chlor des Methylchlorids kann durch Cyan, CN, vertreten werden; aber diese Verbindung, $CH_3.CN$, verhält sich nicht mehr wie eine Methylverbindung, sondern die 2 Kohlenstoffatome sind darin gerade so aneinandergelagert wie in den Aethylverbindungen, und es lässt sich dieser Körper auch leicht in andere Aethylverbindungen überführen.

Durch solche Metamorphosen ist es möglich, aus Verbindungen, welche nur ein Atom Kohlenstoff im Molecül enthalten, kohlenstoffreichere Körper künstlich aufzubauen.

Alle Körper, welche die Kohlenstoffatome in einfacher Bindung enthalten, bilden eine grosse Gruppe, welcher man den

Namen die Fettkörper gegeben hat, weil die sogenannten fetten Säuren, die in den meisten Thier- und Pflanzenfetten vorkommen, die am längsten bekannte homologe Reihe dieser Gruppe bilden. Charakteristisch für die hierhergehörigen Verbindungen ist, dass bei ihnen chemische Umsetzungen durch Substitution stattfinden, d. h. dass einzelne Atome oder Radicale austreten und andere ihre Stelle einnehmen.

Eine zweite Gruppe umfasst die sich davon ableitenden wasserstoffärmeren Verbindungen, die, wie schon erwähnt, die Eigenthümlichkeit haben, sich direct mit Wasserstoff, Chlor etc. zu verbinden und also durch Addition in Verbindungen, die zur ersten Gruppe gehören, übergehen. Wegen dieser Eigenschaft werden diese Körper auch ungesättigte Verbindungen genannt.

Es giebt aber ausserdem noch eine sehr grosse Zahl von Kohlenstoffverbindungen, welche verhältnissmässig viel reicher an Kohlenstoff sind, als die Fettkörper, sich aber den letzteren dadurch ähnlich verhalten, dass sie ebenfalls vorzugsweise Additionsproducte bilden. Man nennt dieselben kohlenstoffreichere Substanzen. In denselben sind, wie wir später sehen werden, die Kohlenstoffatome ringförmig vereinigt. Hierher gehört z. B. das Bensol, C_6H_6, in welchem von den 24 Verbindungseinheiten des Kohlenstoffs 18 mit einander und die übrigen 6 mit Wasserstoff verbunden sind.

Alle Kohlenwasserstoffe enthalten eine gerade Anzahl von Wasserstoffatomen; es ist dies eine Folge der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs. Hieraus folgt weiter, dass die Summe der Atome von ein- und dreiwerthigen Elementen, welche in dem Molecül einer Kohlenstoffverbindung enthalten sind, ebenfalls eine gerade Zahl sein muss.

Empirische und rationelle Formeln.

Die Formel, durch welche man eine Verbindung darstellt, drückt die Moleculargrösse derselben aus. Auf einfachste Weise geschieht dies, dass man die Atomzeichen und deren Zahl neben einander schreibt, z. B.:

C_2H_6	Aethan
C_2H_6O	Aethylalkohol
C_2H_7N	Aethylamin
$C_2H_4O_2$	Essigsäure.

Man nennt solche Formeln **empirische** Formeln. Bei der ausserordentlichen Anzahl von Kohlenstoffverbindungen aber, bei welchen ausserdem noch so viele Fälle von **Isomerie** vorkommen, d. h. Verbindungen, welche bei gleicher Zusammensetzung ganz verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften haben, ist es nothwendig, sich neben den empirischen Formeln noch anderer zu bedienen, welche man **rationelle Formeln** nennt, und welche dazu dienen sollen, uns eine Vorstellung von der chemischen Natur des Körpers zu geben, und welche uns zeigen, in welcher Beziehung die Verbindung zu anderen Körpern steht. Man kann z. B. die oben angeführten Verbindungen durch folgende rationelle Formeln wiedergeben:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}\ \text{Aethan} \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O\ \text{Aethylalkohol}$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N\ \text{Aethylamin} \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O\ \text{Essigsäure.}$$

Dieselben zeigen, dass in den drei ersten Verbindungen die gemeinschaftliche Gruppe C_2H_5 enthalten ist; dass dieselbe einwerthig ist, dass der Alkohol sich von Wasser auf die Weise ableitet, dass Wasserstoff darin durch Aethyl ersetzt ist, dass das Aethylamin eine dem Ammoniak ähnliche Constitution besitzt u. s. w. Die Formel für Essigsäure zeigt, dass dieselbe sich von Alkohol dadurch unterscheidet, dass zwei Wasserstoffatome des Aethyls durch ein Atom Sauerstoff ersetzt sind, dass dieselbe eine einbasische Säure ist u. s. w.

Diese Formeln drücken aber nicht alle Beziehungen der Körper aus, welche sie darstellen, und daher ist man öfters genöthigt, diese rationellen Formeln noch weiter aufzulösen, um zu zeigen, wie die verschiedenen Elemente und Atomgruppen an jedes Kohlenstoffatom gelagert sind. Die Formel für Essigsäure wird in diesem Falle:

$$\left.\begin{matrix}CH_3.CO\\H\end{matrix}\right\}O\ \text{Essigsäure}$$

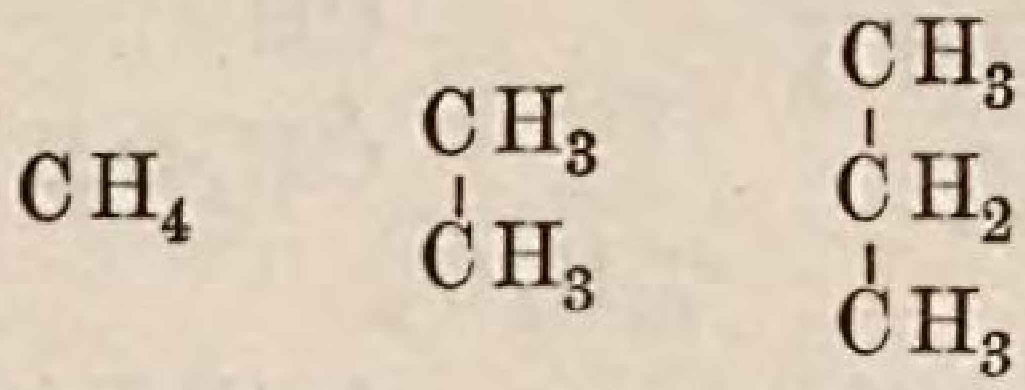
und dieselbe drückt aus, dass die Essigsäure zwei mit einander verbundene Atome Kohlenstoff enthält, dass das eine Atom mit drei Atomen Wasserstoff und das andere mit einem Atom des zweiwerthigen Sauerstoffs und dem einwerthigen Radical HO verbunden ist. Im Folgenden werden wir uns je nach Umständen empirischer Formeln sowohl als verschiedener ratio-

neller bedienen; dieselben sollen nicht ausdrücken, wie die Atome zu einem Molecül wirklich zusammengelagert sind, sondern sie sollen nur ein klares Bild von dem chemischen Verhalten des betreffenden Körpers geben.

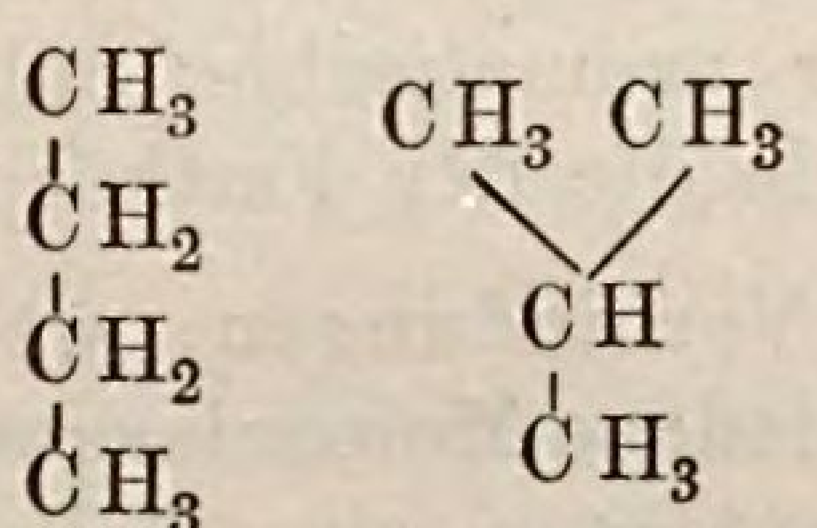
Isomerie.

Kohlenstoffverbindungen, welche bei gleicher procentiger Zusammensetzung verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften besitzen, nennt man **isomer**; dieselben zerfallen in verschiedene Gruppen.

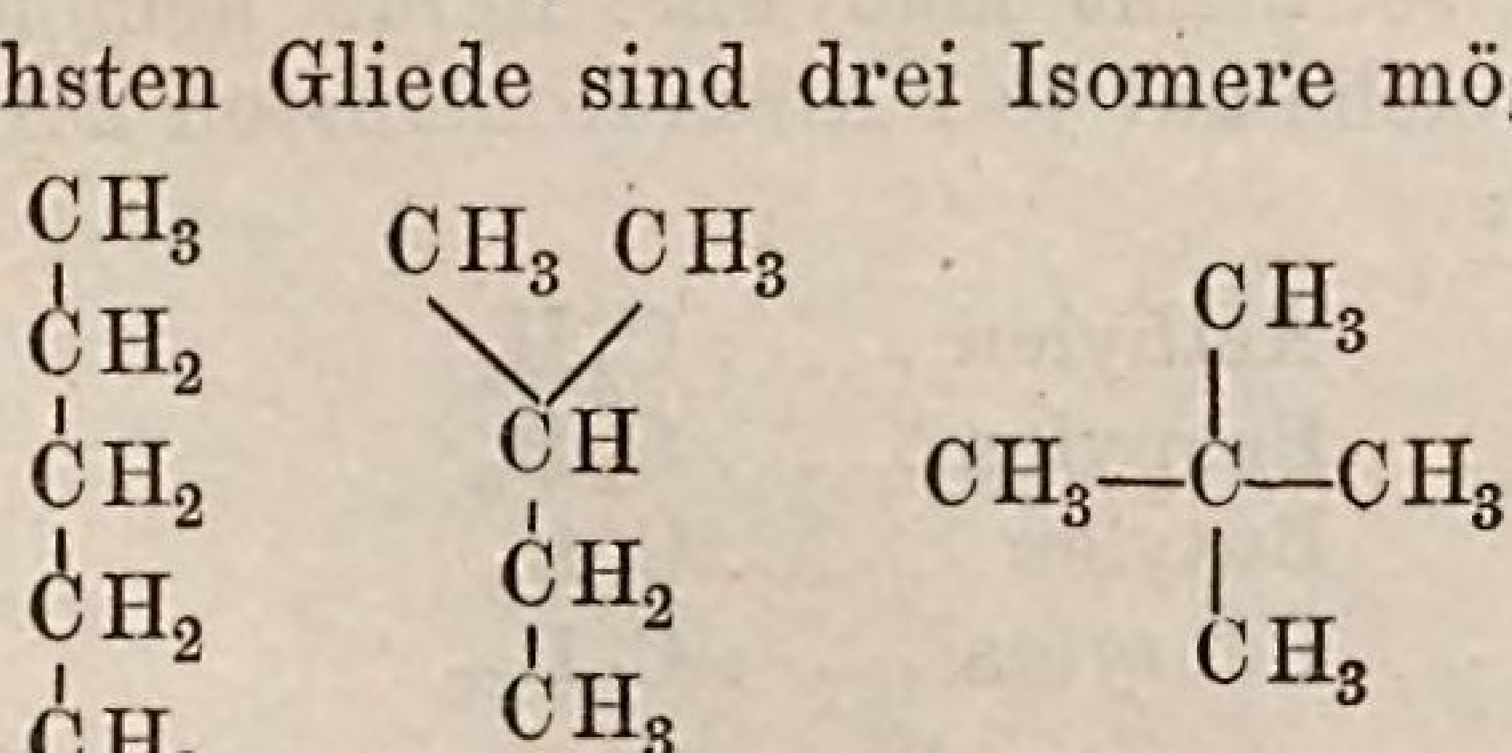
1. **Isomerie im engeren Sinne.** Die hierhergehörigen Verbindungen enthalten im Molecül die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen mit einander verbunden. Bei den Kohlenwasserstoffen der Reihe $C_n H_{2n+2}$ können Fälle von Isomerie nur dadurch bedingt sein, dass die Kohlenstoffatome auf verschiedene Weise aneinandergelagert sind; die drei ersten Glieder haben keine Isomeren:



Das vierte Glied, C_4H_{10}, leitet sich vom dritten dadurch ab, dass in dem letzteren ein Atom Wasserstoff durch die Gruppe CH_3 ersetzt wird; diese Ersetzung kann nun entweder an einem Kohlenstoffatome, welches am Ende der Kette liegt, stattfinden oder an dem mittleren Kohlenstoffatome und man erhält so die Isomeren:



Vom nächsten Gliede sind drei Isomere möglich



Bei den höheren Gliedern der Reihe steigt die Zahl der möglichen Isomerien sehr rasch.

Von diesen Kohlenwasserstoffen leiten sich die Verbindungen aus der Fettkörpergruppe dadurch ab, dass ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch andere Elemente oder durch Atomgruppen ersetzt sind; je nachdem nun diese Ersetzung an verschiedenen Kohlenstoffatomen stattfindet, ergeben sich eine grosse Anzahl von Isomerien, von welchen einige einfache Fälle durch nachstehende Formeln erläutert sind:

Propyljodid	Isopropyljodid
CH_3	CH_3
CH_2	CHJ
CH_2J	CH_3

Butylalkohol.

(1) Normal	(2) Secundär	(3) Aus Fuselöl	(4) Tertiär
CH_3	CH_3	CH_3 CH_3	CH_3 CH_3
CH_2	CH_2	CH	$C{\cdot}OH$
CH_2	$CH{\cdot}OH$	$CH_2{\cdot}OH$	CH_3
$CH_2{\cdot}OH$	CH_3		

$C_2H_4Cl_2$

Aethylenchlorid	Aethylidenchlorid
CH_2Cl	CH_3
CH_2Cl	$CHCl_2$

Bei ungesättigten Verbindungen wird die Anzahl der möglichen Isomerien noch dadurch grösser, dass Wasserstoffatome an verschiedenen Stellen fehlen können.

Die Isomerien der aromatischen Substanzen beruhen auf denselben Ursachen wie die der Fettkörper.

2. Polymerie. Verbindungen, welche bei gleicher Zusammensetzung verschiedene Moleculargewichte besitzen, nennt man polymer; so kennt man eine Reihe homologer Kohlenwasserstoffe, welche auf je 1 Atom Kohlenstoff 2 Atome Wasserstoff enthalten:

Aethylen . . . C_2H_4
Propylen . . . C_3H_6
Butylen . . . C_4H_8
Pentylen . . . C_5H_{10}
u. s. w.

Ebenfalls polymer sind:

Aldehyd	C_2H_4O
Metaldehyd	$C_4H_8O_2$
Paraldehyd	$C_6H_{12}O_3$.

3. Metamerie. Körper von gleicher procentiger Zusammensetzung und demselben Moleculargewicht können auch dadurch entstehen, dass verschiedene kohlenstoffhaltige Radicale durch ein mehrwerthiges Element zusammengehalten werden; die hierher gehörigen Fälle sind ausserordentlich zahlreich. Als Erläuterung mögen folgende Beispiele dienen:

Allgemeine Formel	Propylamin	Aethyl-methylamin	Tri-methylamin
C_3H_9N	$N\begin{cases}C_3H_7\\H\\H\end{cases}$	$N\begin{cases}C_2H_5\\CH_3\\H\end{cases}$	$N\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}$


	Dipropyläther	Methyl-Pentyläther	Aethyl-Butyläther
$C_6H_{14}O$	$O\begin{cases}C_3H_7\\C_3H_7\end{cases}$	$O\begin{cases}CH_3\\C_5H_{11}\end{cases}$	$O\begin{cases}C_2H_5\\C_4H_9\end{cases}$

	Buttersäure	Methyl-propionat	Aethyl-acetat	Propyl-formiat
$C_4H_8O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}CH_3\\C_3H_5O\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_3H_7\\CHO\end{matrix}\right\}O$

Organische Elementaranalyse.

Alle organischen Verbindungen enthalten Kohlenstoff und sind brennbar; ist hinreichend Sauerstoff vorhanden, so verbrennt der Kohlenstoff zu Kohlendioxid und der Wasserstoff zu Wasser; dies ist immer der Fall, wenn ein kohlenstoffhaltiger Körper mit einem Ueberschuss von glühendem Kupferoxid zusammenkommt, und hierauf ist die Methode begründet, deren man sich bedient, um die Menge des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in einer organischen Verbindung zu ermitteln. Man benutzt zu einer solchen Verbrennungsanalyse eine an beiden Enden offene und gegen 60 cm lange Röhre von schwer schmelzbarem Kaliglas, deren hinteres Ende mit einem Trockenapparate (*A*) in Verbindung steht, durch welchen man nach Belieben Luft oder reinen Sauerstoff leiten kann. Den vorderen Theil der Röhre füllt man über die Hälfte mit gekörntem Kupferoxid an und bringt in den hinteren Theil die in einem

Fig. 67.



Porcellan- oder Platinschiffchen abgewogene Substanz. Der vordere Theil der Röhre wird durch einen Kautschukstopfen mit einer Kugelröhre verbunden, welche mit Stückchen von scharf getrocknetem porösen Calciumchlorid angefüllt ist. Alles Wasser und aller Wasserdampf wird in der Röhre vollständig zurückgehalten, während das Kohlendioxid unabsorbirt durchgeht; dasselbe fängt man in dem Kugelapparate auf, welcher concentrirte Kalilauge enthält, und welcher durch eine gut schliessende Kautschukröhre mit dem Calciumchloridrohr verbunden ist. Beide Apparate werden vorher genau gewogen.

Die Verbrennungsröhre *A* wird dann in einen langen Ofen gebracht, welcher mit Gas geheizt wird. Man erhitzt zuerst den vorderen Theil der Röhre, und sobald das Kupferoxid glüht, erwärmt man allmälig den Theil der Röhre, wo sich die Substanz befindet, und lässt dabei einen langsamen Sauerstoffstrom eintreten, um die Verbrennungsproducte in die Absorptionsgefässe zu treiben. Um den Druck aufzuheben, der im Verbrennungsrohr durch die Flüssigkeit im Kaliapparate verursacht wird, steht der letztere mit dem Aspirator *B* in Verbindung. Wenn die ganze Röhre glüht, lässt man den Sauerstoff schneller eintreten, um alle etwa ausgeschiedene Kohle zu verbrennen und das reducirte Kupfer wieder zu oxydiren. Schliesslich leitet man Luft durch, um den Sauerstoff aus dem Kaliapparat zu entfernen; dies ist nothwendig, weil Sauerstoff schwerer als Luft ist. Der Versuch ist nun beendet; man hat nur den Kaliapparat und die Calciumchloridröhre wieder zu wägen, um die Gewichte des gebildeten Kohlendioxids und Wassers zu finden, aus welchen man leicht berechnen kann, wieviel Kohlenstoff und Wasserstoff die Substanz enthielt.

Flüssigkeiten wägt man in mit einer feinen Spitze versehenen Glaskügelchen ab, und leitet die Verbrennung wie vorher. Ist die Substanz stickstoffhaltig, so bringt man in den vorderen Theil der Röhre Kupferdrehspäne, um die Oxide des Stickstoffs, welche bei der Verbrennung entstehen, zu zersetzen. Ohne diese Vorsichtsmaassregel würden dieselben von der Kalilauge absorbirt werden, und die Bestimmung des Kohlenstoffs würde zu hoch ausfallen.

Bestimmung des Stickstoffs. — Organische Körper, welche Stickstoff enthalten, geben, wenn sie mit Aetzkali oder Aetznatron erhitzt werden, allen Stickstoff in Form von Ammoniak ab. Man kann sich hiervon überzeugen, wenn man etwas Eiweiss oder Käse mit Aetzkali zusammen erhitzt. Um die

Menge des Stickstoffs zu bestimmen, glüht man eine gewogene Menge des Körpers in einer Glasröhre mit Natronkalk (einem innigen Gemische von Aetznatron und Aetzkalk), fängt das Ammoniak in verdünnter Salzsäure auf und verwandelt das so gebildete Ammoniumchlorid in das unlösliche Platindoppelsalz, welches man trocknet und wägt. 100 Gewichtstheile dieser Verbindung enthalten 6,27 Theile Stickstoff. Viele künstlich dargestellte organische Verbindungen enthalten den Stickstoff als Oxid, und in diesem Falle ist diese Methode unbrauchbar, weil die Oxide des Stickstoffs, mit Alkalien geglüht, nicht vollständig in Ammoniak verwandelt werden. Um den Stickstoff in solchen Verbindungen zu bestimmen, erhitzt man dieselben in einer Röhre mit Kupferoxid und etwas Quecksilberoxid, leitet die Gase über glühende Kupferspäne und fängt dieselben, welche aus einem Gemische von Kohlendioxid und reinem Stickstoffgas bestehen, in einer graduirten weiten Glasröhre auf; das Kohlendioxid lässt man durch Aetzkali absorbiren, bestimmt das Volum des Stickstoffs und berechnet daraus unter Berücksichtigung von Temperatur und Druck dessen Gewicht.

Verbindungen, welche Chlor (Brom und Jod) enthalten, werden in einer Glasröhre mit reinem Aetzkalk geglüht, wobei Calciumchlorid entsteht. Den Inhalt der Röhre löst man in verdünnter Salpetersäure auf, fällt daraus mit Silbernitrat das Chlor als Silberchlorid, welches nach dem Trocknen gewogen wird. Um Schwefel und Phosphor zu bestimmen, wird der betreffende Körper mit einem Gemische von Salpeter und Soda erhitzt und die gebildete Schwefelsäure oder Phosphorsäure durch bekannte Methoden bestimmt.

Der Sauerstoff kann nicht direct bestimmt werden; man findet die Menge desselben dadurch, dass man alle sonstigen Bestandtheile der Verbindung genau ermittelt und das Gewicht derselben vom Gewicht der analysirten Substanz abzieht; der Unterschied giebt das Gewicht des Sauerstoffs.

Ermittelung der Molecularformel.

Um die Ergebnisse verschiedener Analysen besser vergleichen zu können, berechnet man die gefundene Zahl auf 100 Gewichtstheile Substanz. So gab eine Verbrennung der Essigsäure für 0,395 g Substanz 0,580 g Kohlendioxid und 0,235 g Wasser; die Essigsäure enthält also in 100 Theilen:

Kohlenstoff	40,0
Wasserstoff	6,6
Sauerstoff	53,4 (durch Differenz)
	100,0

Theilt man diese Zahlen durch die Atomgewichte der betreffenden Elemente, so findet man, in welchem Verhältnisse die Anzahl der Atome der Elemente in der Essigsäure enthalten sind:

$$\frac{40}{11,97} = 3,3 \quad \frac{6,6}{1} = 6,6 \quad \frac{53,4}{15,96} = 3,3.$$

Die Essigsäure enthält demnach eine gleiche Anzahl von Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen und doppelt so viel Atome Wasserstoff, und die einfachste Formel für diese Verbindung ist daher CH_2O.

Ob aber dieselbe oder ein Vielfaches die Molecularformel der Essigsäure ist, darüber kann uns die Analyse keinen Aufschluss geben. Um dieses zu entscheiden, muss man andere Hülfsmittel zu Rathe ziehen, namentlich das chemische Verhalten des Körpers. Hat man es, wie in diesem Falle, mit einer Säure zu thun, so ist vor allem zu finden, ob dieselbe ein- oder mehrbasisch ist. Die Essigsäure ist einbasisch; dieselbe bildet nur eine Reihe von Salzen, und es ist deshalb nur erforderlich, die Menge vom Metall, welche in einem wasserfreien Salze der Essigsäure enthalten ist, zu bestimmen, um das Moleculargewicht zu finden. Die Silbersalze eignen sich am besten hierzu, da dieselben leicht rein zu erhalten sind und gewöhnlich ohne Wassergehalt krystallisiren.

100 Thle. Silberacetat hinterlassen beim Glühen 64,6 Thle. reines Silber; das Moleculargewicht dieses Salzes ist daher:

$$\frac{100 \times 107,66}{64,6} = 166,66,$$

und da dasselbe Essigsäure ist, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom Silber ersetzt ist, so ist das Moleculargewicht der Säure:

$$(166,66 - 107,66) + 1 = 60,$$

und hieraus ergiebt sich die Molecularformel $C_2H_4O_2$:

$$\begin{aligned} C_2 &= 23,94 \\ H_4 &= 4,00 \\ O_2 &= 31,92 \\ \hline & 59,86 \end{aligned}$$

Viele organische Verbindungen sind Basen, welche analog dem Ammoniak sich direct mit Säuren verbinden und ebenso Platindoppelsalze bilden. Dadurch, dass man in diesen Salzen die Menge der Chlorwasserstoffsäure oder des Platins ermittelt, lässt sich ebenfalls leicht das Moleculargewicht der Verbindung feststellen.

Die Mehrzahl der organischen Verbindungen sind weder Säuren noch Basen, und in vielen Fällen ist es nicht leicht, die Grösse des Moleculargewichtes zu ermitteln, besonders wenn der betreffende Körper weder flüchtig ist, noch bestimmte Verbindungen eingeht, und nur ein genaues Studium der chemischen Metamorphosen kann hier zum Ziele führen. Die Moleculargrösse von Körpern, welche ohne Zersetzung flüchtig sind, kann dagegen auf sehr einfache Weise gefunden werden; man hat nur die Dampfdichte der Verbindung zu bestimmen, d. h. wieviel mal schwerer als Wasserstoff der Dampf des Körpers ist, da bei allen organischen Verbindungen der Satz gilt, dass das Moleculargewicht derselben im Gaszustande denselben Raum einnimmt, wie 2 Gewichtstheile Wasserstoff.

Die Dampfdichte der Essigsäure wurde durch den Versuch bestimmt und gleich 30,07 gefunden, das Molecül der Essigsäure wiegt daher $30{,}07 \times 2 = 60{,}14$, eine Zahl, welche mit der, welche wir aus chemischen Betrachtungen abgeleitet haben, vollkommen übereinstimmt. Die Verbrennungsanalyse gab als einfachste Formel für Acetal C_3H_7O; dieselbe enthält eine ungerade Zahl von Wasserstoffatomen; die richtige Formel muss daher ein Vielfaches derselben mit einer geraden Zahl sein; nun wurde die Dampfdichte des Acetal zu 59,8 gefunden und folglich das Moleculargewicht $= 2 \times 59{,}8 = 119{,}6$. Die Formel $C_6H_{14}O_2$ giebt das Moleculargewicht 117,7, eine Zahl, welche hinlänglich genau mit der Versuchszahl übereinstimmt, da bei solchen Bestimmungen kleine Fehler nicht zu vermeiden sind, welche indessen innerhalb gewisser Grenzen liegen und den Werth dieser Methode nicht beeinträchtigen.

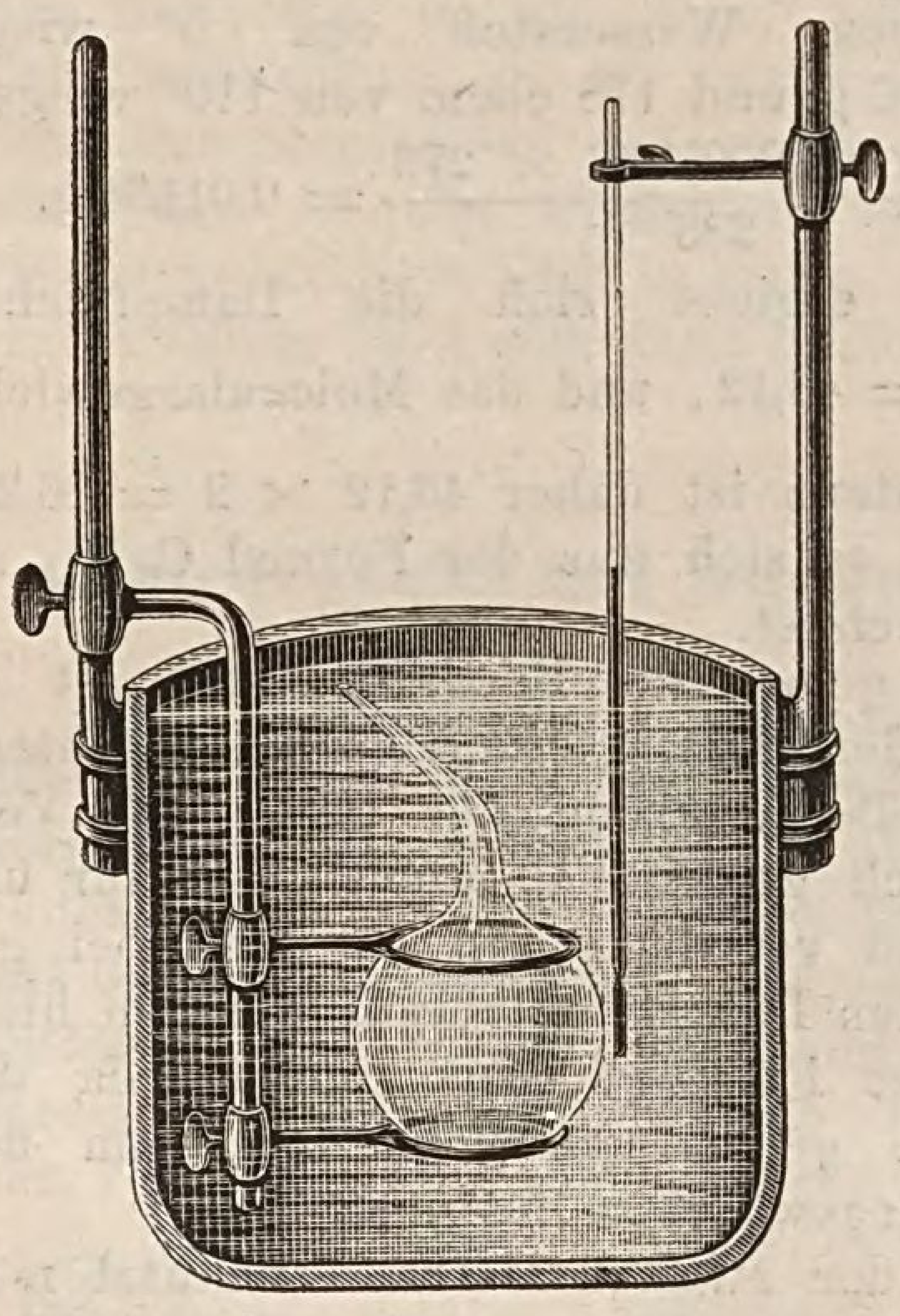
Bestimmung der Dampfdichte.

Um die Dampfdichte eines Körpers zu bestimmen, kann man nach zwei verschiedenen Methoden verfahren. Man er-

mittelt entweder das Gewicht eines bestimmten Volums des Dampfes, oder man findet das Volum, welches ein gegebenes Gewicht des Dampfes einnimmt.

Für die erste Methode gebraucht man leichte Glasballons, deren Rauminhalt 200 bis 300 CC. beträgt und deren Hals zu einer feinen Spitze ausgezogen ist.

Fig. 68.

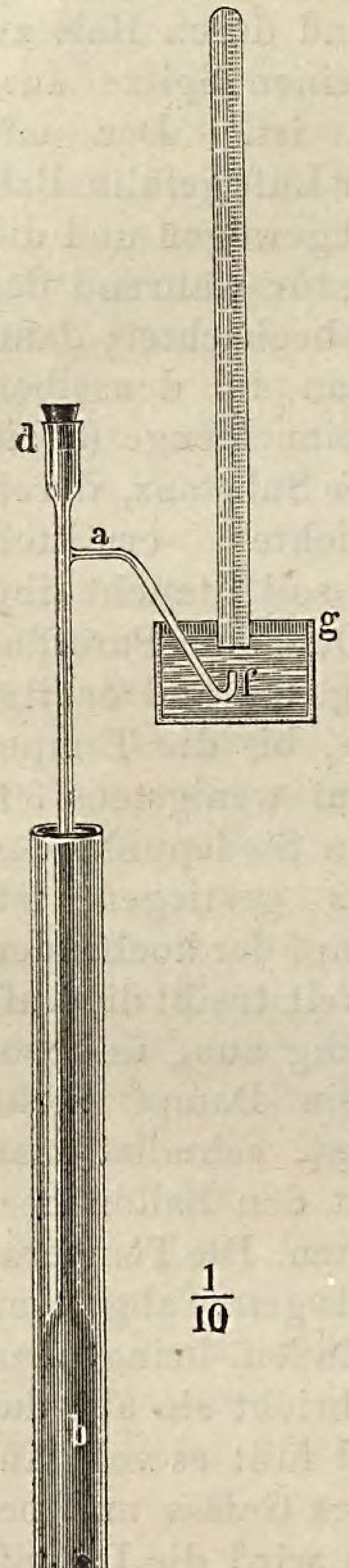


Der mit trockner Luft gefüllte Ballon wird gewogen und die Temperatur während des Wägens beobachtet; dann füllt man in denselben eine kleine Menge (5 bis 10 g) der Substanz, deren Dampfdichte ermittelt werden soll, taucht ihn in ein Oel- oder Paraffinbad, Fig. 68, und erhitzt dasselbe, bis die Temperatur auf wenigstens 30^0 über den Siedepunkt der Substanz gestiegen ist. Der Dampf der kochenden Flüssigkeit treibt die Luft vollständig aus, und sobald kein Dampf mehr ausströmt, schmilzt man die Spitze mit der Löthrohrflamme zu, nimmt den Ballon heraus, reinigt ihn und wägt ihn nach dem Erkalten. Die Temperatur des Bades beim Zuschmelzen muss ebenfalls genau abgelesen werden. Um den Rauminhalt des Ballons zu finden, bringt man die Spitze desselben unter Quecksilber und bricht sie ab; das Quecksilber steigt in das luftleere Gefäss und füllt es vollständig an. Darauf leert man es in ein graduirtes Gefäss und bestimmt sein Volum. Aus den Versuchszahlen wird die Dampfdichte auf folgende Weise berechnet. Die angewandte Substanz sei z. B. der Kohlenwasserstoff, $C_6 H_{14}$.

Gewicht des Ballons mit Luft bei 15,5^0 = 23,449 g
„ „ „ „ Dampf „ 110^0 = 23,720 „
Rauminhalt des Ballons = 178 cbcm

1 cbcm Luft von 0^0 wiegt 0,001293 g; 178 cbcm von $15{,}5^0$ wiegen daher $\frac{0{,}001293 \times 178 \times 273}{288{,}5} = 0{,}218$ g.

Fig. 68 a.



Folglich ist das Gewicht des luftleeren Ballons:

$$23{,}449 - 0{,}218 = 23{,}231$$

und das des Dampfes

$$23{,}720 - 23{,}231 = 0{,}489 \text{ g}.$$

1 cbcm Wasserstoff von 0^0 wiegt 0,00008936 g und 178 cbcm von 110^0 wiegen

$$\frac{178 \times 0{,}00008936 \times 273}{383} = 0{,}01134 \text{ g}.$$

Hieraus ergiebt sich die Dampfdichte $\frac{0{,}489}{0{,}01134} = 43{,}12$, und das Moleculargewicht der Substanz ist daher $43{,}12 \times 2 = 86{,}24$, während es sich aus der Formel C_6H_{14} zu 85,8 berechnet.

Bei genaueren Bestimmungen ist es nöthig, den Barometerstand zu beobachten; da derselbe während der Dauer des Versuchs sich gewöhnlich nicht oder nur unbedeutend verändert, so hat man bei gewöhnlichen Dampfdichtebestimmungen hierauf keine Rücksicht zu nehmen, da die Resultate genau genug werden, um das Moleculargewicht zu finden.

Bei der zweiten Methode benutzt man eine etwa einen Meter lange calibrirte Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist, füllt dieselbe mit Quecksilber und stülpt sie in einer Quecksilberwanne um. Man erhält so eine Barometerleere, in welche man die in einem mit eingeschliffenen Stopfen versehenen Glasröhrchen enthaltene Substanz aufsteigen lässt. Um sie in Dampf zu verwandeln, ist der obere Theil der Röhre mit einer weiteren Röhre umgeben, durch welche man den Dampf einer constant siedenden Flüssigkeit streichen lässt. Für Körper, die unter 150^0 sieden, benutzt man Wasserdampf, da dieselben unter dem geringen Druck in der Barometerleere vollständig bei 100^0 verdampfen; für höher siedende Körper

wendet man Amylalkohol an, der bei 132° siedet, oder das bei 182° siedende Anilin. Sowie das Volum des Dampfes constant bleibt, liest man dasselbe, sowie die Höhe der Quecksilbersäule und den Barometerstand ab und vergleicht dann das Gewicht des Dampfes mit dem eines gleichen Volumen Wasserstoff, unter denselben Umständen gemessen.

Noch einfacher ist folgendes Verfahren. Man erhitzt das Glasgefäss *b*, Fig. 68a, welches nur Luft enthält, in dem Siedekolben *c*, bis keine Luft mehr entweicht, öffnet dann den Stopfen bei *d*, lässt die gewogene Substanz einfallen, setzt den Stopfen wieder ein und sammelt die durch den Dampf verdrängte Luft in einem graduirten Cylinder auf. Aus ihrem Volum lässt sich dann leicht die Dampfdichte berechnen.

Siedepunkt und fractionirte Destillation.

Eine jede chemische Verbindung, welche ohne Zersetzung flüchtig ist, siedet unter demselben Druck immer genau bei derselben Temperatur; die Siedepunkte organischer Flüssigkeiten stehen in vielen Fällen im gewissen Zusammenhange mit der Zusammensetzung, namentlich bei Verbindungen von analoger Constitution. So steigt in homologen Reihen der Siedepunkt mehr oder weniger rasch für je einen Mehrgehalt von CH_2, wie folgende Beispiele zeigen:

Kohlenwasserstoffe aus Steinkohlentheer.

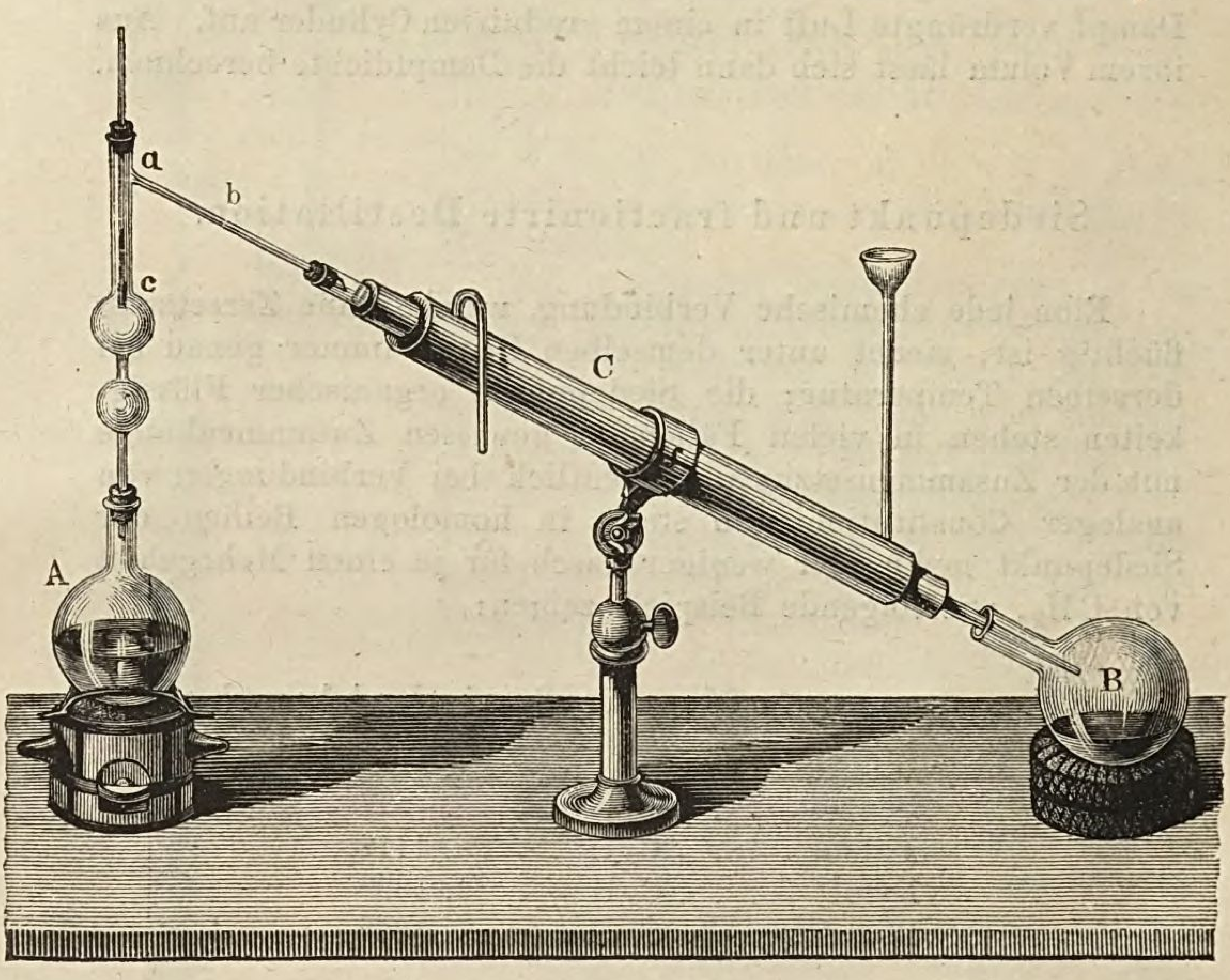
		Siedepunkt
Benzol	C_6H_6	81°
Toluol	C_7H_8	111°
Xylol	C_8H_{10}	139°
Pseudocumol	C_9H_{12}	166°

Kohlenwasserstoffe aus Steinöl.

		Siedepunkt
Butan	C_4H_{10}	1°
Pentan	C_5H_{12}	38°
Hexan	C_6H_{14}	70°
Heptan	C_7H_{16}	99°
Octan	C_8H_{18}	124°

Hat man ein Gemisch solcher Verbindungen, ein Fall, welcher sehr häufig vorkommt, so kann man die einzelnen Verbindungen daraus durch fractionirte Destillation abscheiden. Man destillirt das Gemenge aus einer Kochflasche, die mit einer Kugelröhre versehen ist, in welcher sich das Thermometer befindet; eine seitliche Ausflussröhre gestattet dem Dampf zu entweichen; derselbe wird durch Abkühlen verdichtet, Fig. 69. Während der Destillation steigt der Siedepunkt fortwährend; man fängt das, was innerhalb gewisser

Fig. 69.



Temperaturgrenzen, z. B. von 5 zu 5^0, übergeht, für sich gesondert auf, unterwirft die Destillate einer neuen fractionirten Destillation, indem man wieder die Antheile, welche innerhalb einer bestimmten Temperatur destilliren, wieder für sich auffängt und damit so lange fortfährt, bis man reine Substanzen mit constantem Siedepunkte erhalten hat.

Cyanverbindungen.

Das Cyan, CN, ist eines der einfachsten kohlenstoffhaltigen Radicale; es ist einwerthig, da die 3 Verbindungseinheiten des Stickstoffs mit 3 des vierwerthigen Kohlenstoffs gesättigt sind. Die Bildung der Cyanverbindungen wurde schon im unorganischen Theile erwähnt, wo auch mehrere der einfachen Verbindungen beschrieben sind.

Cyangas oder Dicyan, $\begin{cases} CN \\ CN \end{cases}$, erhält man, wenn die Cyanide des Quecksilbers, Silbers oder Goldes erhitzt werden, und es findet sich in kleiner Menge unter den Gasen des Eisenhohofens; es bildet sich ausserdem beim Erhitzen von Ammoniumoxalat und Oxamid und umgekehrt verwandelt sich das Cyangas in wässeriger Lösung wieder unter Aufnahme von Wasser in Ammoniumoxalat.

Das Cyangas ist farblos, riecht der Blausäure ähnlich und ist giftig; es verbrennt mit purpurfarbener Flamme zu Kohlendioxid und Stickstoff. Kalium verbrennt in Cyangas zu Kaliumcyanid; von Kalilauge wird das Gas absorbirt, und es bilden sich Kaliumcyanid und Kaliumcyanat.

Cyanwasserstoff oder Blausäure, HCN. Die Darstellung und Eigenschaften dieser Säure sind schon früher beschrieben worden. Die concentrirte reine Blausäure ist ein sehr unbeständiger Körper und zersetzt sich leicht. In wässeriger Lösung, namentlich in Gegenwart eines Alkalis, verwandelt sie sich unter Aufnahme von Wasser in Ameisensäure und Ammoniak. Von Chlor und Brom wird die Blausäure in Cyanchlorid oder Cyanbromid verwandelt. Die geringste Menge von Blausäure lässt sich leicht dadurch nachweisen, dass man dieselbe in Berlinerblau verwandelt. Man setzt zu der zu prüfenden Flüssigkeit einige Tropfen einer Lösung, welche ein Ferro- und ein Ferrisalz enthält (an der Luft oxydirte Eisenvitriollösung), dann etwas Natronlauge und zuletzt einen Ueberschuss von Salzsäure. Ist Blausäure in der Flüssigkeit vorhanden, so nimmt dieselbe eine blaue Farbe an, und es setzt sich nach einiger Zeit ein tiefblauer Niederschlag daraus ab. Verdampft man verdünnte Blausäure, zu der man einige Tropfen gelbes Ammoniumsulfid gesetzt hat, vorsichtig zur Trockne und fügt sodann einen Tropfen Ferrichloridlösung hinzu, so nimmt die Flüssigkeit eine blutrothe Färbung an.

Die einfachen Metallcyanide erhält man durch Einwirkung wässeriger Blausäure auf Oxide oder Hydroxide; ausserdem kennt man noch eine grosse Anzahl von Doppelcyaniden, d. h. Cyanide, welche zwei Metalle enthalten.

Kaliumcyanid, KCN, entsteht, wenn Kalium in Cyangas oder Blausäuredampf erhitzt wird, oder wenn man Blausäure zu Kalilauge setzt. Im Grossen stellt man dieses Salz dar durch Schmelzen von Blutlaugensalz (Kaliumferrocyanid) mit Pottasche, wobei das Eisen durch Kalium ersetzt wird. Das Kaliumcyanid ist ein weisses, in Wasser sehr lösliches Salz und ist isomorph mit Kaliumchlorid; beim Erhitzen schmilzt es ohne Zersetzung; bei Luftzutritt nimmt die geschmolzene Masse Sauerstoff auf und verwandelt sich in Kaliumcyanat. Durch die schwächsten Säuren wird es unter Entweichen von Blausäure zersetzt; dies geschieht schon durch das in der Luft vorhandene Kohlendioxid, weshalb das Salz immer nach Blausäure riecht und ebenso giftig wie diese ist. Das Kaliumcyanid wird in der Photographie häufig angewendet, um vom Licht nicht getroffenes und daher unverändertes Silberchlorid aufzulösen. In Silbersalzen erzeugt eine Kaliumcyanidlösung zuerst einen käsigen Niederschlag von Silbercyanid, welcher sich leicht in einem Ueberschuss des Fällungsmittels auflöst, indem lösliches Kaliumsilbercyanid, KCN + AgCN, entsteht. Man benutzt diese Lösung zur galvanischen Versilberung, und das lösliche Kaliumgoldcyanid, KCN + AuCN, dient zur Vergoldung. Natrium- und Ammoniumcyanid sind ebenfalls sehr lösliche und giftige Salze.

Quecksilbercyanid, $Hg\begin{cases}CN\\CN\end{cases}$, ist ein in weissen Nadeln krystallisirendes Salz, das man durch Auflösen von rothem Quecksilberoxid in wässeriger Blausäure erhält. Beim Erhitzen zerfällt es in Quecksilber und Cyangas; dabei bleibt eine braune Substanz zurück, welche Kohlenstoff und Stickstoff in dem nämlichen Verhältnisse enthält, wie Cyan; man nennt diese Substanz Paracyan.

Alle anderen einfachen Cyanide der Schwermetalle sind in Wasser unlöslich; dieselben lösen sich aber in Lösungen der Cyanide der Alkalimetalle, und aus diesen Lösungen scheiden sich beim Verdampfen krystallisirte Doppelcyanide aus. Unter diesen Doppelcyaniden sind die des Kaliums und Eisens die wichtigsten; das Eisen ist darin auf eine andere Weise

enthalten, als in den gewöhnlichen Eisensalzen; es wird nämlich daraus nicht durch solche Fällungsmittel, wie Ammoniak, Schwefelammonium u. s. w., niedergeschlagen. Aehnliche Verbindungen geben Kobalt und einige andere Metalle. Man nimmt in denselben metallhaltige Radicale an.

Kaliumferrocyanid, $K_4(CN)_6Fe$. Dieses Salz, welches gewöhnlich gelbes Blutlaugensalz genannt wird, stellt man fabrikmässig dar durch Erhitzen stickstoffhaltiger Thiersubstanzen, wie Haare, Klauen, Hufe, getrocknetes Blut u. s. w., mit Aetzkali. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser ausgelaugt und zu der Lösung, die Kaliumcyanid enthält, frisch gefälltes Ferrocarbonat gesetzt:

$$6\,KCN + FeCO_3 = K_4(CN)_6Fe + K_2CO_3.$$

Das Salz bildet grosse, gelbe, quadratische Krystalle, welche 3 Molecüle Wasser enthalten; es ist nicht giftig und wirkt in grösserer Menge genommen schwach abführend. Zum Glühen erhitzt zersetzt es sich in Stickstoff, Kaliumcyanid und Kohleneisen. Erhitzt man es mit verdünnter Schwefelsäure, so entweicht Blausäure; heisse concentrirte Schwefelsäure entwickelt daraus reines Kohlenoxid:

$$K_4(CN)_6Fe + 6H_2O + 6H_2SO_4 = FeSO_4 + 2K_2SO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6CO.$$

Eine Blutlaugensalzlösung erzeugt in der Lösung eines Ferrosalzes einen weissen, an der Luft rasch blau werdenden Niederschlag; Ferrisalze werden tiefblau gefällt, indem Eisenkaliumferrocyanid, $\left.\begin{matrix}\overset{VI}{Fe_2}\\K_2\end{matrix}\right\}[(CN)_6Fe]_2$, entsteht, welches in Salzlösungen unlöslich ist, sich aber in reinem Wasser mit tiefblauer Farbe löst und lösliches Berlinerblau genannt wird; setzt man zu dieser Lösung ein Ferrosalz, so bildet sich das in Wasser unlösliche Berlinerblau, $\left.\begin{matrix}\overset{VI}{Fe_2}\\\overset{II}{Fe}\end{matrix}\right\}[(CN)_6Fe]_2$. In Kupfersalzen erzeugt Blutlaugensalz einen rothbraunen Niederschlag von Kupferferrocyanid, $Cu_2(CN)_6Fe$.

Ferrocyanwasserstoffsäure, $H_4(CN)_6Fe$. Setzt man Salzsäure zu einer concentrirten Lösung von Blutlaugensalz, so scheidet sich diese Verbindung als weisser Niederschlag aus, welcher sich an der Luft rasch bläut. Aus weingeistiger Lösung kann diese Säure in grossen Krystallen erhalten werden.

Sie ist eine starke Säure, welche kohlensaure und essigsaure Salze zersetzt.

Kaliumferricyanid, $K_3(CN)_6Fe$. Leitet man Chlor durch eine Lösung des gelben Blutlaugensalzes, bis die Flüssigkeit Ferrisalze nicht mehr blau fällt, so erhält man eine Lösung der obigen Verbindung, welche man von dem zugleich entstandenen Kaliumchlorid durch Krystallisiren trennt. Das Kaliumferricyanid bildet grosse säulenförmige Krystalle, welche eine dunkelrothe Farbe besitzen, weshalb das Salz auch rothes Blutlaugensalz genannt wird. Bringt man Kaliumamalgam in die wässerige Lösung, so bildet sich wieder Kaliumferrocyanid. Das rothe Blutlaugensalz erzeugt in Lösungen der Ferrisalze keinen Niederschlag, sondern eine dunkelbraune Färbung. Mit Ferrosalzen giebt es einen Niederschlag von löslichem Berlinerblau, dessen Bildung leicht verständlich ist. Die Constitution der Ferrocyanide entspricht nämlich der der Ferrosalze, wie die der Ferricyanide denen der Ferrisalze, weshalb man ihre Formel eigentlich verdoppelt schreiben soll (s. S. 233). Das lösliche Berlinerblau entsteht dann nach den Gleichungen:

$$(1)\quad K_6(CN)_{12}\overset{IV}{Fe_2} + \overset{VI}{Fe_2}Cl_6 = K_2\overset{VI}{Fe_2}(CN)_{12}\overset{IV}{Fe_2} + 6\,KCl$$

$$(2)\quad K_6(CN)_{12}\overset{VI}{Fe_2} + \overset{IV}{Fe_2}Cl_4 = K_2\overset{IV}{Fe_2}(CN)_{12}\overset{VI}{Fe_2} + 4\,KCl$$

Ferrichlorid erzeugt in löslichem Berlinerblau einen Niederschlag von Williamson's Blau, $Fe_7(CN)_{18}$; dasselbe entsteht auch, wenn man unlösliches Berlinerblau mit oxydirenden Mitteln behandelt. Das käufliche Berlinerblau, welches man durch Fällen von Blutlaugensalz mit oxydirtem Eisenvitriol und Behandeln des Niederschlags mit Chlorwasser und Salzsäure erhält, ist ein Gemisch der beschriebenen drei Verbindungen in wechselnden Verhältnissen.

Die Ferricyanwasserstoffsäure, $H_3(CN)_6Fe$, bildet bräunliche, zerfliessliche Krystalle.

Durch Einwirkung von Salpetersäure oder salpetriger Säure auf Ferro- oder Ferricyanide entsteht eine Reihe eigenthümlicher Verbindungen, welche man Nitroprussidverbindungen nennt.

Natriumnitroprussid, $Na_2(CN)_5(NO)Fe$, bildet rubinrothe, rhombische Krystalle. Dasselbe giebt, wie alle löslichen Nitroprusside, mit den Sulfiden der Alkali- und Erdalkalimetalle eine intensive, prachtvoll purpurfarbene Flüssigkeit, welche

aber bald die Farbe wieder verliert; es lässt sich die kleinste Menge eines löslichen Sulfides auf diese Weise auffinden.

Cyanchloride. Leitet man Chlor in eine Lösung von Quecksilbercyanid oder in wässerige Blausäure, so erhält man das flüssige Cyanchlorid, ClCN, eine farblose, sehr flüchtige Flüssigkeit, welche im reinen Zustande sich nicht beim Aufbewahren verändert, im unreinen aber sehr bald sich in festes Cyanurchlorid, $Cl_3(CN)_3$, verwandelt; die letztere Verbindung entsteht auch durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Cyanursäure.

Cyansäure, CN.OH. Die Cyanate oder Salze der Cyansäure entstehen sehr leicht durch directe Oxydation der Cyanide. Aus diesen Salzen lässt sich die Cyansäure nicht durch stärkere Säuren abscheiden, indem sie im Augenblicke des Freiwerdens entweder durch Aufnahme von Wasser in Kohlendioxid und Ammoniak zerfällt oder in polymere Modificationen übergeht.

Eine dieser Polymeren, die Cyanursäure, $(CN)_3(OH)_3$, welche man durch Einwirkung von Wasser auf Cyanurchlorid erhält, zerfällt beim Erhitzen in drei Molecüle Cyansäure, deren Dampf man in einer Kältemischung verdichtet. Die Cyansäure ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, welche sich, sobald sie aus der Kältemischung herausgenommen wird, in eine polymere Modification, das Cyanmelid, verwandelt, welches eine weisse porcellanartige Masse bildet.

Unter den Cyanaten ist das Ammoniumcyanat, $CN.ONH_4$ das wichtigste; dasselbe entsteht, wenn die Dämpfe der Cyansäure mit trocknem Ammoniak zusammenkommen; es ist eine feste, weisse Substanz, welche sich beim Erhitzen in Carbamid oder Harnstoff, $CO(NH_2)_2$, verwandelt; das in Wasser gelöste Salz erleidet diese Umwandlung langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, augenblicklich beim Kochen.

Thiocyansäure, CN.SH. Das Kaliumsalz dieser Säure, welche auch Sulfocyansäure genannt wird, und zur Cyansäure in der nämlichen Beziehung steht wie Schwefelwasserstoff zum Wasser, erhält man durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Kaliumferrocyanid und Pottasche und Ausziehen der erkalteten Masse mit Weingeist. Kaliumthiocyanat, CN.SK, krystallisirt in wasserhellen Nadeln. Mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt es Carbonylsulfid, COS:

$$CN.SH + H_2O = COS + NH_3.$$

Bringt man ein lösliches Thiocyanat mit der Lösung eines Ferrisalzes zusammen, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelblutroth, indem Ferrithiocyanat entsteht. Das Mercurisalz, $(CN)_2S_2Hg$, ist ein weisses unlösliches Pulver, welches beim Erhitzen unter starkem Aufblähen verbrennt und dabei einen äusserst voluminösen Rückstand hinterlässt. Dieses Salz dient zur Darstellung der sogenannten Pharaoschlangen.

Die reine Thiocyansäure erhält man am besten, wenn man dieses Salz mit Schwefelwasserstoff zersetzt; es ist eine farblose Flüssigkeit, welche stechend wie Essigsäure riecht.

Cyanamid, $CN.NH_2$, erhält man durch Einwirkung von Ammoniak auf Cyanchlorid; es ist ein fester krystallinischer Körper, welcher beim Erhitzen sich in das polymere Cyanuramid, $(CN)_3(NH_2)_3$, verwandelt. In wässeriger Lösung verwandelt es sich leicht in Harnstoff:

$$CN.NH_2 + H_2O = CO(NH_2)_2.$$

Carbonyl- und Thiocarbonylverbindungen.

Das Radical Carbonyl, CO, ist zweiwerthig und als Kohlenoxid in freiem Zustande bekannt; von demselben leiten sich folgende Verbindungen ab:

Carbonylchlorid, $CO.Cl_2$; Carbonyloxid oder Kohlendioxid $CO.O$,

Kaliumcarbonat $CO\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right.$ Carbonylsulfid $CO.S$

Carbamid $CO\left\{\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right.$

In den Thiocarbonylverbindungen nehmen wir das im freien Zustande nicht bekannte zweiwerthige Thiocarbonyl, CS, an. Verschiedene der hierher gehörigen Verbindungen sind schon unter Kohlenstoff abgehandelt worden.

Carbonyl, CO. Das Kohlenoxid vereinigt sich direct mit Chlor zu Carbonylchlorid, $COCl_2$, mit Schwefeldampf zu Carbonylsulfid, COS, und mit Aetzkali zu Kaliumformiat, $\left.\begin{matrix}COH\\K\end{matrix}\right\}O$.

Carbonylchlorid oder Phosgen, $COCl_2$, entsteht beim Zusammentreffen von trocknem Chlor und trocknem Kohlenoxid im Sonnenlichte. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas, das sich beim Abkühlen zu einer bei $+8^0$ sieden-

den Flüssigkeit verdichtet; es riecht unangenehm erstickend. Mit Wasser zerfällt es rasch in Kohlendioxid und Salzsäure:

$$COCl_2 + H_2O = CO_2 + 2HCl.$$

Carbonylsulfid, COS, bildet sich, wenn man Schwefeldampf mit Kohlenoxid gemischt durch eine schwach glühende Porcellanröhre streichen lässt. Am besten aber erhält man es durch Einwirkung von kalter, mässig verdünnter Schwefelsäure auf Kaliumthiocyanat; die freiwerdende Thiocyansäure zerfällt dabei unter Aufnahme von Wasser:

$$CN \cdot SH + H_2O = COS + NH_3.$$

Es ist ein farbloses Gas, das harzartig und zugleich an Schwefelwasserstoff erinnernd riecht. Von Kalilauge wird es langsam gelöst unter Bildung von Kaliumsulfid und Kaliumcarbonat.

Carbaminsäure, $CO\begin{cases}NH_2\\OH\end{cases}$, ist im freien Zustande nicht bekannt. Ihr Ammoniumsalz bildet sich, wenn trocknes Kohlendioxid mit trocknem Ammoniakgas zusammenkommt; dasselbe verwandelt sich mit Wasser zusammengebracht in Ammoniumcarbonat:

$$CO\begin{cases}NH_2\\ONH_4\end{cases} + H_2O = CO\begin{cases}ONH_4\\ONH_4\end{cases}$$

Man kennt verschiedene andere Salze, sowie Aether der Carbaminsäure.

Carbamid oder Harnstoff, $CO\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$. Das Carbamid entsteht durch Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Carbonylchlorid:

$$COCl_2 + 4NH_3 = CO\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + 2NH_4Cl.$$

Ferner, wenn man Ammoniumcarbamat oder das gewöhnliche käufliche kohlensaure Ammoniak in verschlossenen Gefässen auf 140^0 erhitzt, wobei sich Wasser abspaltet.

Diese Verbindung ist schon lange unter dem Namen Harnstoff bekannt, da sie sich im Harn der Säugethiere und in kleinerer Menge in dem der Vögel und Reptilien findet. Um den Harnstoff aus Harn abzuscheiden, verdampft man denselben zur dünnen Syrupsconsistenz und setzt nach dem Erkalten reine starke Salpetersäure hinzu, wodurch sich salpetersaurer Harnstoff ausscheidet. Zweckmässiger aber ist die künstliche Darstellung aus Ammoniumcyanat, welches Salz, wie schon er-

wähnt, sich in wässeriger Lösung namentlich beim Eindampfen leicht in Harnstoff umsetzt:

$$\left.\begin{matrix} CN \\ NH_4 \end{matrix}\right\} O = CO \left\{\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right.$$

Man schmilzt getrocknetes Blutlaugensalz mit Potasche zusammen und setzt zu der Schmelze nach und nach Mennige oder Braunstein, wobei sich Kaliumcyanat bildet, das man in Wasser löst, dann Ammoniumsulfat zusetzt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand besteht aus Kaliumsulfat und Harnstoff, welchen letzteren man durch Weingeist auszieht.

Der Harnstoff bildet lange, nadelförmige, gestreifte Krystalle, ist leicht in Wasser löslich und schmeckt kühlend wie Salpeter. Seine Lösung reagirt neutral, aber trotzdem hat er einen scharf ausgeprägten basischen Charakter und verbindet sich wie das Ammoniak mit Säuren zu gut krystallisirten Salzen, unter denen das Nitrat, $CO(NH_2)_2NO_3H$, sehr charakteristisch ist. Dasselbe löst sich leicht in Wasser, ist aber fast unlöslich in Salpetersäure. Das Oxalat, $2[CO(NH_2)_2]C_2O_4H_2$, ist in kaltem Wasser nur wenig löslich.

Der Harnstoff geht auch mit Metalloxiden und Metallsalzen Verbindungen ein; so fällt Mercurinitrat aus einer Harnstofflösung die unlösliche Verbindung $Hg(NO_3)_2 + 2CO(NH_2)_2(HgO)_3$. Man benutzt diese Verbindung, um die Menge des Harnstoffs im Urin zu bestimmen.

Erhitzt man Harnstoff mit Wasser auf 100°, so geht er unter Aufnahme von Wasser in Ammoniumcarbonat über. Für sich erhitzt, verwandelt er sich in Ammoniak und Cyanursäure, durch salpetrige Säure wird er nach folgender Gleichung zersetzt:

$$CO \left\{\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}\right. + 2HNO_2 = CO_2 + 3H_2O + 2N_2.$$

Der Harnstoff entsteht im Organismus durch Oxydation der stickstoffhaltigen Bestandtheile des Körpers und die im Urin ausgeschiedene Menge ist ein Maass für den in den stickstoffhaltigen Geweben des menschlichen Körpers vor sich gehenden Stoffwechsel.

Thiocarbonsäure oder Sulfocarbonsäure, $CS \left\{\begin{matrix} SH \\ SH \end{matrix}\right.$. Gerade so, wie sich Kohlendioxid mit Oxiden zu Carbonaten verbindet, so vereinigt sich Kohlendisulfid mit Metallsulfiden zu Thiocarbonaten. So entsteht Natriumthiocarbonat, wenn man Schwefelkohlenstoff in einer Lösung von Natriumsulfid auflöst.

Setzt man dann Salzsäure hinzu, so scheidet sich die freie Thiocarbonsäure als schweres, braunes, sehr widerlich riechendes Oel aus.

Thiocarbamid oder Schwefelharnstoff, $CS\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$, bildet sich aus Ammoniumsulfocyanat, wenn man es auf 170° erhitzt. Es krystallisirt in dicken, farblosen Säulen oder Tafeln und verbindet sich wie der Harnstoff mit Säuren.

Fettkörper und verwandte wasserstoffärmere Verbindungen.

Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2}.

Diese Kohlenwasserstoffe, deren erstes Glied das Sumpfgas ist, sind dadurch ausgezeichnet, dass sie in der Kälte von energisch oxydirenden Körpern, wie Salpetersäure oder Chromsäure, nicht angegriffen werden und man bezeichnet sie deshalb als Paraffine (von *parum affinis*). Chlor erzeugt mit ihnen Substitutionsproducte; bei gemässigter Einwirkung wird erst ein Atom Wasserstoff ersetzt und man erhält Chloride einatomiger Alkoholradicale. Sumpfgas liefert so Methylchlorid, CH_3Cl:

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + ClH.$$

Bei weiterer Einwirkung entstehen höher gechlorte Producte.

Paraffine können auf verschiedene Weisen erhalten werden:

1. Man bringt das Jodid eines Alkoholradicals mit Zink und Salzsäure zusammen:

$$C_6H_{13}J + H_2 = C_6H_{14} + HJ.$$

2. Man erhitzt diese Jodide in verschlossenen Gefässen mit Zink, wobei Zinkjodid entsteht und die zwei freiwerdenden Alkoholradicale sich mit einander verbinden:

$$2CH_3J + Zn = C_2H_6 + ZnJ_2.$$

Ferner bilden sie sich bei der trocknen Destillation vieler organischer Substanzen und sind daher in Steinkohlen- und Holztheer enthalten, und manche Arten von Steinöl, wie das von Pensylvanien, bestehen fast ausschliesslich aus Paraffinen, von welchem man die von C_2H_6 — $C_{16}H_{34}$ abgeschieden hat. Die genauer untersuchten derselben sind die folgenden:

		Siedepunkt			Siedepunkt
Methan	CH_4	Gas	Hexan	C_6H_{14}	70°
Aethan	C_2H_6	—	Heptan	C_7H_{16}	99°
Propan	C_3H_8	—	Octan	C_8H_{18}	124°
Butan	C_4H_{10}	1°	Dodecan	$C_{12}H_{26}$	202°
Pentan	C_5H_{12}	38°	Hekdecan	$C_{16}H_{24}$	278°

In diesen Kohlenwasserstoffen, welche man normale Paraffine nennt, sind die Kohlenstoffatome in einer einfachen Kette zusammengereiht, so ist z. B. die Constitution des Pentans die folgende:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3.$$

Im Capitel über Isomerie wurde schon erwähnt, dass bei diesen Kohlenwasserstoffen auch isomere Verbindungen vorkommen, so kennt man zwei Butane und drei Pentane; im folgenden werden verschiedene dieser Fälle näher erläutert werden.

Die Paraffine finden zahlreiche technische Verwendung; so benutzt man die leichter flüchtigen Antheile des Steinöls oder Petroleums als Lösungsmittel für Fette, Harze u. s. w.; die höher flüchtigen theils als Brennöle und theils als Schmiermittel, die kohlenstoffreichsten Paraffine sind starre, krystallinische Körper; dieselben gewinnt man aus gewissen Arten von Steinkohlentheer und aus dem Steinöl von Canada und benutzt sie zur Anfertigung von Kerzen.

Verbindungen einwerthiger Radicale.

1. Primäre Alkohole. Dieselben leiten sich von den Paraffinen dadurch ab, dass ein Atom Wasserstoff in einer der Gruppen CH_3 durch Hydroxyl ersetzt ist und sie lassen sich daher mit den Verbindungen einwerthiger Elemente, wie Wasserstoff oder Kalium, vergleichen. So betrachtet man den Weingeist oder Aethylalkohol, C_2H_6O, als Wasser, in welchem ein Atom Wasserstoff durch das Radical Aethyl, C_2H_5, ersetzt ist, gerade wie Kaliumhydroxid oder Aetzkali aufgefasst wird als Wasser, in welchem ein Atom Kalium Wasserstoff vertritt:

KOH Kaliumhydroxid $C_2H_5 \cdot OH$ Aethylhydroxid oder Aethylalkohol

Durch Einwirkung von Salzsäure auf Aetzkali entstehen Kaliumchlorid und Wasser, und auf dieselbe Weise werden,

durch Einwirkung von Salzsäure auf Alkohol, Aethylchlorid, C_2H_5Cl, und Wasser gebildet:

$$KOH + ClH = KCl + H_2O;$$
$$C_2H_5 \cdot OH + ClH = C_2H_5Cl + H_2O.$$

Diese Uebereinstimmung zeigt sich weiter darin, dass wir im Alkohol den Wasserstoff des Hydroxyls ebenso durch Aethyl ersetzen können und den Aethyläther, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, erhalten, wie aus dem Kaliumhydroxid durch Wasserstoffersetzung Kaliumoxid, $\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}O$, gebildet wird. Ebenso haben wir Aethylverbindungen, welche den Kaliumsalzen entsprechen:

KNO_3	Kaliumnitrat	$C_2H_5NO_3$	Aethylnitrat
$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}SO_4$	Saures Kaliumsulfat	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}SO_4$	Saures Aethylsulfat
$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}SO_4$	Normales Kaliumsulfat	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}SO_4$	Normales Aethylsulfat

Genau dasselbe Verhalten zeigen alle einwerthigen Alkoholradicale; wenn dieselben ein oder mehrere Atome Wasserstoff im Ammoniak ersetzen, so erhält man zusammengesetzte Ammoniake oder Amine:

$$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. \text{ Ammoniak} \qquad N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right. \text{ Aethylamin}$$

$$N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right. \text{ Diäthylamin} \qquad N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right. \text{ Triäthylamin}$$

Wie in Ammoniak, so können auch in den analogen Verbindungen Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff solche Vertretungen stattfinden, wodurch die folgenden Verbindungen entstehen:

$$P\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right. \text{ Triäthylphosphin} \qquad As\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right. \text{ Trimethylarsin}$$

Auch mit Metallen gehen die Alkoholradicale Verbindungen ein; dieselben entsprechen den Metallchloriden, in welchen das Chlor durch das kohlenstoffhaltige Radical vertreten ist:

$Zn \begin{cases} Cl \\ Cl \end{cases}$ Zinkchlorid $Zn \begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{cases}$ Zinkäthyl

$Sn \begin{cases} Cl \\ Cl \\ Cl \\ Cl \end{cases}$ Zinnchlorid $Sn \begin{cases} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{cases}$ Zinnäthyl

2. Fette Säuren. In nächster Beziehung zu den Alkoholen steht eine Reihe von einbasischen Säuren, welche man, da viele Glieder derselben in Thier- und Pflanzenfetten fertig gebildet enthalten sind, mit dem Namen fette Säuren bezeichnet. Unter dem Einflusse oxydirender Körper verliert jeder primäre Alkohol zunächst 2 Atome Wasserstoff und geht in eine Verbindung über, welche man Aldehyd nennt, z. B.:

$$C_2H_6O + O = C_2H_4O + H_2O.$$

Aus Aethylalkohol entsteht Acetaldehyd. Die Aldehyde sind ungesättigte Verbindungen; durch Wiederaufnahme von 2 Atomen Wasserstoff werden sie in den ursprünglichen Alkohol zurückverwandelt; noch leichter als mit Wasserstoff verbinden sie sich mit einem Atom Sauerstoff, wodurch die dem Alkohol entsprechende fette Säure entsteht, z. B.:

Aethylalkohol . . $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O$ Essigsäure . . . $\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O$

Butylalkohol . . $\left.\begin{matrix} C_4H_9 \\ H \end{matrix}\right\} O$ Buttersäure . . $\left.\begin{matrix} C_4H_7O \\ H \end{matrix}\right\} O$

Die fetten Säuren leiten sich also von den Alkoholen dadurch ab, dass in den letzteren 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom Sauerstoff ersetzt sind, und jede bildet den Ausgangspunkt für eine grosse Gruppe von Verbindungen, die dasselbe sauerstoffhaltige Radical enthalten, welches sich von dem Alkoholradical mit der gleichen Zahl von Kohlenstoffatomen dadurch unterscheidet, dass es 1 Atom Sauerstoff an der Stelle von 2 Atomen Wasserstoff enthält; so sind Essigsäure und ihre Abkömmlinge Verbindungen des Radicals Acetyl, C_2H_3O. Wird das Hydroxyl einer Säure durch Chlor ersetzt, so entsteht ein Säurechlorid, z. B. Acetylchlorid, C_2H_3OCl. Der Wasserstoff des Hydroxyls kann nicht bloss durch Metalle vertreten werden, sondern auch durch Alkoholradicale, wodurch man die Aether der fetten Säuren erhält, wie Essigsäure-Aethyläther oder Aethylacetat, $\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$; ferner durch die Säureradicale selbst, wie im Acetyloxid oder Essigsäureanhydrid, $\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O$.

Jede fette Säure lässt sich wieder zu Aldehyd reduciren; dies findet statt, wenn man ein Salz derselben mit einem ameisensauren Salze erhitzt:

$$\left.\begin{matrix}CHO\\Na\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Na\end{matrix}\right\}O = Na_2CO_3 + C_2H_4O.$$

Auch der Sauerstoff des Hydroxyls kann durch Schwefel ersetzt werden; aus Essigsäure entsteht auf diese Weise die Thiacetsäure, von der sich ebenfalls wieder eine grosse Anzahl von schwefelhaltigen Verbindungen ableiten:

Thiacetsäure . $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}S$ Kaliumthiacetat . . . $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}S$

Aethylthiacetat $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S$ Thiacetsäureanhydrid $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}S$

Die einwerthigen Säureradicale bilden ferner, indem sie die Stelle von Wasserstoff im Ammoniak einnehmen, eine Reihe zusammengesetzter Ammoniake, welche man Amide nennt:

Acetamid $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Diacetamid $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}N$ Aethyldiacetamid $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$

Bei mehreren Reactionen zerfallen die Säuren dieser Reihe auf die Art, dass ein Atom Kohlenstoff austritt; leitet man z. B. durch eine concentrirte Lösung des Kaliumsalzes der Essigsäure einen galvanischen Strom, so zerfällt dieselbe in Wasserstoff, Kohlendioxid und Methyl, welches letztere sich im Augenblicke des Freiwerdens mit einem zweiten Methyl zu Aethan verbindet:

$$2\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O = 2CO_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}$$

Erhitzt man ein essigsaures Salz mit einem Alkali, so entstehen ein Carbonat und Methylwasserstoff:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Na\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}CO_3.$$

Umgekehrt kann jede fette Säure aus einer Verbindung eines Alkoholradicals gebildet werden, welches 1 Atom Kohlenstoff weniger enthält.

Natriummethyl und Kohlendioxid verbinden sich direct zu Natriumacetat:

$$CH_3Na + CO_2 = CH_3.CO_2Na.$$

Ersetzt man im Methyljodid Jod durch Cyan, so erhält man Methylcyanid oder Acetonitril, welches mit Kalilauge erhitzt Ammoniak und Kaliumacetat giebt:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CN\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O + NH_3.$$

Will man diese Zersetzungen und Bildungsweisen der Essigsäure durch eine Formel wiedergeben, so muss dieselbe ausdrücken, dass diese Säure das Radical Methyl enthält. Die oben für die Essigsäure gebrauchte Formel $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$ drückt nur aus, dass in vielen Reactionen das Radical Acetyl die Rolle eines einwerthigen Radicals spielt und dass man die Essigsäure als Wasser betrachten kann, in welchem Wasserstoff durch Acetyl ersetzt ist; um aber weiteren Reactionen dieser Säure Rechnung zu tragen, muss obige Formel weiter zerlegt werden in $\left.\begin{matrix}CH_3.CO\\H\end{matrix}\right\}O$, und die allgemeine Formel für die fetten Säuren wird dann $\left.\begin{matrix}C_nH_{2n+1}CO\\H\end{matrix}\right\}O$, d. h. man kann dieselben betrachten als Verbindungen der Alkoholradicale mit der einwerthigen Gruppe $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$, in welcher von den vier Verbindungseinheiten des Kohlenstoffs zwei mit Sauerstoff und eine mit Hydroxyl gesättigt sind, eine also noch frei ist. Man hat dieser Gruppe den Namen Carboxyl gegeben; dieselbe ist in sehr vielen organischen Säuren enthalten. Das Carboxyl entsteht durch Oxydation von Methyl, CH_3, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

$$\text{Aethan} \begin{matrix}CH_3\\|\\CH_3\end{matrix} \qquad \text{Aethylalkohol} \begin{matrix}CH_3\\|\\CH_2.OH\end{matrix} \qquad \text{Essigsäure} \begin{matrix}CH_3\\|\\CO.OH\end{matrix}$$

es bildet sich ferner aus der Gruppe CN, dem Cyan, wie wir oben gesehen haben. Umgekehrt lässt sich das Carboxyl wieder leicht in Cyan überführen, indem man dem Ammoniumsalz einer fetten Säure 2 Molecüle Wasser entzieht; wenn man z. B. Ammoniumacetat mit Phosphorpentoxid erhitzt, so erhält man Acetonitril:

$$\begin{matrix}CH_3\\|\\CO.ONH_4\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\|\\CN\end{matrix} + 2H_2O.$$

Der Wasserstoff der in den Säuren enthaltenen Alkoholradicale kann durch einwerthige Elemente oder Radicale ver-

treten werden; so bilden sich, wenn Chlor auf Essigsäure einwirkt, drei chlorhaltige Säuren:

Monochloressigsäure $\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CO.OH \end{array}$ Dichloressigsäure $\begin{array}{l} CHCl_2 \\ | \\ CO.OH \end{array}$

Trichloressigsäure $\begin{array}{l} CCl_3 \\ | \\ CO.OH \end{array}$

3. Secundäre Alkohole. In den secundären Alkoholen ist die Gruppe HO mit einem Kohlenstoffatome verbunden, welches mit zwei anderen Kohlenstoffatomen in Verbindung steht; es folgt hieraus, dass das Anfangsglied dieser Reihe 3 Atome Kohlenstoff enthalten muss, es ist dies der secundäre Propylalkohol oder das Dimethylcarbinol:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Wie bei den primären Alkoholen, so lässt sich auch bei den secundären die Hydroxylgruppe leicht durch die Elemente der Chlorgruppe ersetzen und man erhält auf diese Weise secundäre Chloride, Jodide u. s. w.; ebenso lässt sich der Wasserstoff dieser Gruppe durch andere Radicale vertreten; dieselben bilden ebenfalls zusammengesetzte Ammoniake u. s. w. So grosse Aehnlichkeit auch diese zwei Reihen der Alkohole zeigen, so scharf unterscheiden sie sich wieder durch ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel. Wie die primären, so geben auch die secundären beim Oxydiren zuerst 2 Atome Wasserstoff ab; hierbei entsteht aber kein Aldehyd, sondern eine Verbindung, welche man Aceton oder Keton nennt:

Dimethylcarbinol Dimethylketon

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_3 \end{array} \quad - H_2 \quad = \quad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Durch Wasserstoffaufnahme gehen die Ketone wieder in secundäre Alkohole über; bei weiterer Oxydation zerfallen sie in Säuren von niederem Kohlenstoffgehalt. Jedes Keton ent-

hält 2 Alkoholradicale, welche durch die Gruppe CO vereinigt sind; Ketone entstehen auf verschiedene Weise.

Wirkt man mit Zinkmethyl auf Acetylchlorid, so erhält man das Dimethylketon; Zinkäthyl und Acetylchlorid geben Methyläthylketon:

$$2\begin{array}{c}CH_3\\ |\\ OCl\end{array} + Zn\begin{cases}C_2H_5\\ C_2H_5\end{cases} = 2\begin{array}{c}CH_3\\ |\\ CO\\ |\\ C_2H_5\end{array} + ZnCl_2$$

Ketone entstehen ferner, wenn man Salze der fetten Säuren der trocknen Destillation unterwirft oder die Dämpfe der Säure durch rothglühende Röhren leitet:

$$\begin{array}{l}CH_3.CO.OH\\ CH_3.CO.OH\end{array} = \left.\begin{array}{l}CH_3\\ CH_3\end{array}\right\}CO + CO_2 + H_2O.$$

Ausser durch Wasserstoffaddition zu den Ketonen bilden sich die secundären Alkohole durch Reduction mehrwerthiger Alkohole, sowie durch Einwirkung von Wasserstoffsäuren auf die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe, wobei secundäre Chloride u. s. w. gebildet werden.

4. Tertiäre Alkohole. In diesen Verbindungen ist die Hydroxylgruppe mit einem Kohlenstoffatome verbunden welches mit drei anderen vereinigt ist; dieselben bilden ebenfalls Chloride u. s. w. Man erhält diese Alkohole, wenn man auf das Chlorid einer fetten Säure einen Ueberschuss der Zinkverbindung eines Alkoholradicals einwirken lässt und die erhaltene krystallinische Masse mit Wasser behandelt.

Das Anfangsglied der Reihe ist der tertiäre Butylalkohol oder das Trimethylcarbinol, den man durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Acetylchlorid erhält:

$$CH_3.COCl + Zn(CH_3)_2 + H_2O = (CH_3)_3COH + Zn\begin{cases}Cl\\ OH\end{cases}$$

Bei weiterer Oxydation liefern die Ketone Säuren von niederem Kohlenstoffgehalt und ähnlich verhalten sich die tertiären Alkohole; dabei bleibt bei den Ketonen das beständigste Alkoholradical in Verbindung mit der Gruppe CO und bei den tertiären Alkoholen mit dem Kohlenstoffatom, welches die ganze Gruppe zusammenhält, während die anderen Radicale ebenso oxydirt werden, wie die ihnen entsprechenden

Alkohole. Dimethylketon, $CH_3.CO.CH_3$, liefert daher bei der Oxydation Essigsäure und Ameisensäure (welche letztere durch weitere Oxydation in Kohlensäure übergeht) und aus Diäthylketon, $C_2H_5.CO.C_2H_5$, entstehen Propionsäure und Essigsäure und dieselben Säuren bilden sich bei der Oxydation von Triäthylcarbinol, $(C_2H_5)_3C.OH$.

Methylverbindungen.

Methylalkohol, $CH_3.OH$, bildet sich bei der trocknen Destillation des Holzes und wird deshalb auch Holzgeist genannt; in Verbindung mit Salicylsäure ist er im ätherischen Oele von *Gaultheria procumbens*, dem sogenannten Wintergrünöl, enthalten. Künstlich kann man den Methylalkohol aus dem Sumpfgas darstellen, und da dieser Kohlenwasserstoff sich aus seinen Elementen aufbauen lässt, ist es möglich, den Holzgeist synthetisch darzustellen. Um reinen Methylalkohol zu erhalten, verwendet man die wässerigen Destillationsproducte des Holzes, welche ungefähr 1 Proc. enthalten. Man destillirt dieselben mehrmals über Kalk, um Essigsäure und andere Beimischungen zu entfernen, und stellt aus dem noch verschiedene andere Körper enthaltenden rohen Holzgeist das reine krystallisirte Methyloxalat, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}C_2O_4$, dar, welches mit Wasser destillirt in Oxalsäure und Methylalkohol zerfällt:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}C_2O_4 + 2H_2O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}C_2O_4 + 2CH_3.OH.$$

Aus dem Destillate entfernt man das Wasser durch Rectification über gebranntem Kalk und erhält den reinen Methylalkohol als eine farblose Flüssigkeit, welche bei 66^0 siedet, bei 0^0 das specifische Gewicht 0,8142 hat und mit nichtleuchtender Flamme brennt. Der Methylalkohol riecht dem Weingeist ähnlich; wie dieser mischt er sich in allen Verhältnissen mit Wasser, löst Harze und flüchtige Oele auf und wurde früher vielfach statt dessen als Heizmaterial und Lösungsmittel verwendet. Jetzt findet er seine Hauptanwendung in der Darstellung verschiedener Anilinfarben. Die Alkalimetalle lösen sich darin unter Entwickelung von Wasserstoff auf, wobei ein

Methylat entsteht, wie z. B. Natriummethylat, $CH_3 . ONa$; durch oxydirende Körper wird er in Ameisensäure verwandelt. Von besonderem Interesse ist die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Methylalkohol. Beide Flüssigkeiten vermischen sich unter starkem Erwärmen und als erstes Product entstehen Methylschwefelsäure, $\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}SO_4$, und Wasser; erwärmt man die erstere Verbindung mit einem zweiten Molecüle Methylalkohol, so findet ein weiterer Austausch von Wasserstoff und Methyl statt, und es bildet sich Methyläther, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}O$:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}SO_4 + \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}SO_4.$$

Methylschwefelsäure erhält man auch durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Methylalkohol:

$$SO_2\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}\right. + HO . CH_3 = SO_2\left\{\begin{matrix}OCH_3\\OH\end{matrix}\right. + HCl.$$

Sie ist eine ölige Flüssigkeit, deren wässerige Lösung sich leicht unter Bildung von Methylalkohol und Schwefelsäure zersetzt; sie ist einbasisch und bildet eine Reihe krystallisirter Salze.

Dimethyläther ist ein farbloses Gas, welches angenehm ätherisch riecht und sich bei -21^0 zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet.

Methan oder Sumpfgas, CH_4, bildet sich, wie schon früher erwähnt, wenn organische Substanzen sich bei Luftabschluss langsam zersetzen, und findet sich daher in Steinkohlengruben (Grubengas) und in dem Gase, das sich aus dem Boden stehender Gewässer entwickelt. Man stellt dasselbe dar durch Erhitzen von Natriumacetat mit Aetznatron, wobei sich Methylwasserstoff und Natriumcarbonat bilden.

$$CH_3 . CO_2Na + NaOH = CH_4 + CO_3Na_2.$$

Methan tritt fast immer bei der trocknen Destillation organischer Körper auf und bildet einen Hauptbestandtheil des Leuchtgases; aus seinen Elementen erhält man es, wenn man ein Gemisch von Schwefelwasserstoff- und Schwefelkohlenstoffdampf über glühendes Kupfer leitet. Es ist ein farbloses und geruchloses Gas, welches mit schwach leuchtender Flamme brennt und mit Luft ein heftig explodirendes Gemenge bildet; Chlor wirkt im zerstreuten Tageslicht darauf ein, und es ent-

stehen Substitutionsproducte, von welchen Methylchlorid, CH_3Cl, Chloroform, $CHCl_3$, und Tetrachlormethan, CCl_4, die wichtigsten sind; im Sonnenlichte findet die Einwirkung des Chlors unter Explosion und Abscheidung von Kohle statt.

Methylchlorid, CH_3Cl, ist das Hauptproduct der Einwirkung gleicher Raumtheile von Sumpfgas und Chlor. Am besten erhält man diese Verbindung, wenn man Chlorwasserstoff in eine kochende Lösung von Zinkchlorid in Methylalkohol leitet. Es wird im Grossen aus Trimethylamin (s. d.) gewonnen und zur Darstellung von Anilinfarben verwendet. Methylchlorid ist ein farbloses, angenehm riechendes Gas, welches sich bei -20^0 zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet. Angezündet brennt es mit schön grüner Flamme. Erhitzt man es in verschlossenen Gefässen mit Kalilauge längere Zeit auf 100^0, so entsteht Methylalkohol:

$$CH_3Cl + KOH = CH_3.OH + KCl.$$

Methylbromid und Methyljodid sind farblose Flüssigkeiten, die man durch Einwirkung von Brom oder Jod und Phosphor auf Holzgeist erhält. Wird Jodmethyl mit Wasser und Zink in verschlossenen Gefässen stark erhitzt, so entsteht Methan:

$$2CH_3J + Zn + 2H_2O = 2CH_4 + ZnJ_2 + Zn(OH)_2.$$

Chloroform oder Trichlormethan, $CHCl_3$, ist eines der Producte der Einwirkung von Chlor auf Sumpfgas; zu seiner Darstellung im Grossen destillirt man Aethylalkohol mit einer Lösung von Chlorkalk. Es ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, welche bei 0^0 das specifische Gewicht 1,525 hat und bei 62^0 siedet. Sein Dampf eingeathmet erzeugt eine vorübergehende Gefühllosigkeit gegen äussere Schmerzen, und es wird deshalb häufig bei chirurgischen Operationen gebraucht.

Kohlentetrachlorid oder Tetrachlormethan, CCl_4, erhält man, wenn man Chlor im Sonnenlichte auf Chloroform einwirken lässt; es ist eine schwere farblose Flüssigkeit, die bei 77^0 siedet. Mit Wasser und Natriumamalgam in Berührung gebracht wird dieser Verbindung das Chlor durch den freiwerdenden Wasserstoff entzogen und zwar ein Atom nach dem anderen und als Endproduct dieser umgekehrten Substitution wird Sumpfgas erhalten.

Methylcyanide. Erhitzt man Methyljodid und Silbercyanid, so erhält man 2 isomere Verbindungen, welche beide farblose Flüssigkeiten sind. Die eine, Methylcarbylamin genannt, siedet bei 55⁰ und ist ausgezeichnet durch ihre Giftigkeit und ihren äusserst durchdringenden und widerlichen Geruch, der ein Gefühl von Bitterkeit im Mund und bis tief hinab in den Schlund erzeugt. Säuren zersetzen diese Verbindung, unter Bildung von Ameisensäure und Methylamin:

$$N\begin{cases}CH_3\\C\end{cases} + 2H_2O = N\begin{cases}CH_3\\H_2\end{cases} + CH_2O_2.$$

Aus dieser Zersetzungsweise geht hervor, dass in dieser Verbindung das Cyan durch das Stickstoffatom mit dem Methyl verbunden ist.

Die zweite Verbindung, das Acetonitril, entsteht in vorwiegender Menge durch Destillation eines Gemisches von Kaliumcyanid und Kaliummethylsulfat:

$$\begin{cases}K\\CN\end{cases} + \left.\begin{matrix}CH_3\\K\end{matrix}\right\}SO_4 = \begin{cases}CH_3\\CN\end{cases} + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}SO_4.$$

Es besitzt einen stark ätherischen Geruch, siedet bei 77⁰, und wird durch Säuren nicht angegriffen. Mit Kalilauge erhitzt verwandelt es sich unter Ammoniakentwickelung in Essigsäure:

$$\begin{cases}CH_3\\CN\end{cases} + 2H_2O = \begin{cases}CH_3\\CO_2H\end{cases} + NH_3.$$

Es vereinigt sich ferner mit Wasserstoff im Augenblick des Freiwerdens (*statu nascendi*) zu Aethylamin:

$$NC_2H_3 + 2H_2 = N(C_2H_5)H_2.$$

In dieser Verbindung sind demnach die Kohlenstoffatome direct mit einander verbunden und dieselbe gehört der Aethylreihe an.

Formylverbindungen.

Formaldehyd, CH_2O, ist ein farbloses Gas, welches einen stechenden, die Augen und Nase stark reizenden Geruch besitzt. Diese Verbindung bildet sich, wenn die Dämpfe von Methylalkohol mit Luft gemischt über eine glühende Platin-

spirale geleitet werden. Durch Sauerstoffaufnahme geht dieser Aldehyd leicht in Ameisensäure über.

Wie die meisten Aldehyde hat auch diese Verbindung grosse Neigung in einen polymeren Körper überzugehen, und sie verwandelt sich sehr rasch von selbst in Paraformaldehyd, $C_3H_6O_2$, der ein weisser fester Körper ist.

Die Ameisensäure, CH_2O_2, findet sich fertig gebildet in den Ameisen und in den Brennnesseln; sie bildet sich bei der Oxydation von Methylalkohol sowohl, als auch vieler anderer Substanzen, wie Zucker, Stärkemehl u. s. w. Synthetisch erhält man sie, wenn Kohlenoxid und Kalilauge längere Zeit auf 100° erhitzt werden:

$$CO + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}COH\\K\end{matrix}\right\}O,$$

oder wenn Kohlendioxid und Wasserdampf mit Kalium zusammenkommen, wobei sich Kaliumbicarbonat und Kaliumformiat bilden:

$$2CO_2 + H_2O + K_2 = \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}CO_3 + \left.\begin{matrix}COH\\K\end{matrix}\right\}O.$$

Um verdünnte Ameisensäure darzustellen, zerlegt man krystallisirte Oxalsäure durch Erhitzen mit Glycerin. Die Oxalsäure zerfällt dabei in Kohlendioxid und Ameisensäure, welche mit Wasser gemischt überdestillirt:

$$C_2H_2O_4 = CO_2 + CH_2O_2.$$

Aus der verdünnten Säure erhält man die reine, concentrirte Säure dadurch, dass man das Bleisalz darstellt, dasselbe gut trocknet und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die reine Ameisensäure ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche stechend riecht, stark sauer schmeckt und auf der Haut Blasen erzeugt. Sie siedet bei 100° und erstarrt bei + 1° zu einer weissen, krystallinischen Masse. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt zerfällt sie in Wasser und Kohlenoxid; durch oxydirende Körper wird sie in Kohlendioxid und Wasser verwandelt; wird Silbernitrat oder Quecksilbernitrat mit einer Lösung eines ameisensauren Salzes erhitzt, so wird das Metall reducirt und fällt als graues Pulver nieder, während Kohlendioxid unter

Aufbrausen entweicht. Die Salze der Ameisensäure werden Formiate genannt; sie sind alle in Wasser löslich und krystallisirbar. Wird Ammoniumformiat rasch erhitzt, so zerfällt es in Blausäure und Wasser:

$$CO_2H, NH_4 = CNH + 2H_2O.$$

Umgekehrt verwandelt sich die Blausäure unter Aufnahme von Wasser leicht in Ameisensäure. Die Blausäure ist demnach das Nitril der Ameisensäure, d. h. sie steht zu derselben genau in derselben Beziehung wie das Acetonitril zur Essigsäure.

Formamid, $COH.NH_2$, entsteht durch Erhitzen von Aethylformiat mit trocknem Ammoniakgas:

$$\left.\begin{matrix} CHO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + NH_3 = C_2H_5.OH + COH.NH_2.$$

Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 194° siedet und dabei zum Theil in Kohlenoxid und Ammoniak und zum Theil in Blausäure und Wasser zerfällt.

Aethylverbindungen.

Aethylalkohol, $C_2H_5.OH$ (Weingeist). Der Aethylalkohol wird im Grossen dargestellt und findet vielfache Verwendung; er bildet den Ausgangspunkt zur Darstellung aller Aethylverbindungen, welche sehr ausführlich und genau untersucht sind.

Der Aethylalkohol bildet sich bei der geistigen Gährung des Zuckers, welcher in Gegenwart von Hefe grösstentheils in Aethylalkohol und Kohlendioxid zerfällt. Nebenbei bilden sich noch andere Körper in kleiner Menge, welche später, wenn die Gährung näher beschrieben wird, erwähnt werden sollen. Weingeisthaltige Getränke bereitet man im Grossen durch Gährung von zuckerhaltigen Flüssigkeiten, wie Traubenmost, Malzauszug u. s. w. Durch Destillation erhält man daraus wasserhaltigen Weingeist, welchen man wiederholt rectificirt und dabei den Theil, welcher zuerst destillirt, für sich auffängt. Derselbe besteht aus stärkerem Weingeist, welcher bei einer niederen Temperatur siedet, als Wasser. Durch Destillation

allein kann der Alkohol nicht vollständig vom Wasser getrennt werden. Der stärkste Weingeist, welcher auf diese Weise erhalten werden kann, enthält noch 10 Proc. Wasser. Um wasserfreien oder absoluten Alkohol darzustellen, setzt man eine Verbindung zu, welche grosse Neigung hat, sich mit Wasser zu verbinden. Am geeignetsten hierzu ist frisch gebrannter Kalk, den man, in kleine Stücke zerschlagen, in einem Destillationsgefässe mit starkem Weingeist übergiesst; nach längerem Stehen destillirt man den wasserfreien Alkohol ab.

Der reine Aethylalkohol ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche fast geruchlos ist, und brennend schmeckt. Sein specifisches Gewicht ist bei $0^0 = 0{,}80625$, bei $15^0 = 0{,}79367$, er siedet unter dem Normaldruck bei $78{,}4^0$. Bei -100^0 wird er nicht fest, sondern nur dickflüssig; er brennt mit bläulicher, nicht leuchtender Flamme, zieht Wasser mit grosser Begierde an und mischt sich damit in allen Verhältnissen, wobei sich Wärme entwickelt und eine Volumverminderung eintritt.

Der Alkohol löst Harze, Fette, flüchtige Oele und viele andere in Wasser unlösliche Körper; ebenso sind viele Salze und Gase darin löslich. Der Werth weingeisthaltiger Flüssigkeiten hängt von ihrem Gehalte an Alkohol ab, und es ist daher von grosser Wichtigkeit, die Menge desselben rasch und genau bestimmen zu können. Enthält der verdünnte Weingeist keinen Zucker oder andere Körper aufgelöst, so ermittelt man die Stärke desselben dadurch, dass man sein specifisches Gewicht vermittelst des Aräometers bestimmt und dasselbe mit einer Tabelle vergleicht, welche den dem gefundenen specifischen Gewichte entsprechenden Gehalt an Alkohol angiebt. Da der Weingeist sich durch Wärme beträchtlich ausdehnt, so muss bei einer solchen Bestimmung die Temperatur genau beobachtet und eine Correctur angebracht werden, wenn die Temperatur verschieden von der ist, bei welcher das Instrument getheilt wurde.

Der Alkoholgehalt geistiger Getränke ist sehr verschieden. Die verschiedenen Arten von Branntwein enthalten 40 bis 50 Proc.; deutsche und französische Weine 8 bis 10 Proc.; Portwein, Sherry u. s. w. bis zu 16 und 20 Proc.; starke englische Biere enthalten 5 bis 7 Proc. und deutsche Biersorten 4 bis 5 Proc.

Der Aethylalkohol kann synthetisch aus seinen Elementen aufgebaut werden vermittelst einer Reaction, die einer allge-

meinen Anwendung fähig ist und mit deren Hülfe man schon eine Reihe von Alkoholen künstlich dargestellt hat. Wie schon erwähnt kann Methylalkohol leicht aus Sumpfgas und dieses selbst aus seinen Elementen erhalten werden. Aus dem Methylalkohol stellt man dann sein Cyanid, das Acetonitril, dar und verwandelt dasselbe in Essigsäure (s. S. 312). Aus Essigsäure erhält man Acetaldehyd, indem man ein Gemisch von Calciumacetat und Calciumformiat destillirt:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O_2 \\ C_2H_3O_2 \end{matrix}\right\} Ca + \left.\begin{matrix} CHO_2 \\ CHO_2 \end{matrix}\right\} Ca = 2\,C_2H_4O + 2\,CO_3Ca.$$

Der Aldehyd wird dann in Aethylalkohol übergeführt, indem man die schwach angesäuerte wässerige Lösung mit Natriumamalgam behandelt. Aus Aethylalkohol gewinnt man dann Aethylcyanid, welches das Nitril der Propionsäure ist. Dieselbe wird in Propylalkohol übergeführt, und durch Wiederholung dieser Reactionen kann die ganze Reihe der normalen, primären Alkohole aufgebaut werden.

Die Alkalimetalle lösen sich in Alkohol unter Entweichen von Wasserstoff und Bildung eines Aethylats, wie Natriumäthylat, $C_2H_5.ONa$. Mit vielen Säuren geht Alkohol namentlich beim Erwärmen doppelte Zersetzung ein, indem das Aethyl mit dem Wasserstoff der Säure seinen Platz wechselt.

Diäthyläther, $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$. Diese Verbindung, welche gewöhnlich einfach Aether genannt wird, kann auf sehr verschiedene Art erhalten werden. Eine der einfachsten Reactionen ist die, dass man Aethyljodid auf Natriumäthylat einwirken lässt, wobei das Aethyl des Aethyljodids mit dem Natrium seinen Platz wechselt:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ J \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} Na \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} Na \\ J \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O.$$

Im Grossen gewinnt man den Aether durch Erhitzen eines Gemisches von Alkohol mit Schwefelsäure auf 140°, wobei zwei Reactionen stattfinden. Zuerst bilden sich Aethylschwefelsäure und Wasser:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} SO_4 = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} SO_4.$$

Die Aethylschwefelsäure wirkt dann bei 140° auf ein zweites Molecül Alkohol ein, wobei wieder Wasserstoff für Aethyl ausgetauscht wird und Aether und Wasser entstehen:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}SO_4 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}SO_4 + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O.$$

Das in den Reactionen gebildete Wasser und der Aether destilliren ab, und Schwefelsäure bleibt zurück; lässt man daher fortwährend soviel Alkohol nachfliessen, als Aether und Wasser sich verflüchtigen, so bleibt die Reaction ohne Unterbrechung im Gange, und es lässt sich mit einer geringen Menge Schwefelsäure eine grosse Menge Alkohol in Aether verwandeln.

Der Aether ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, welche eigenthümlich durchdringend riecht und brennend schmeckt. Er siedet bei $34{,}5^0$, hat bei 0^0 das specif. Gew. 0,736 und brennt mit leuchtender Flamme; mit Wasser ist er nicht mischbar, löst sich aber etwas darin auf; dagegen mischt er sich in allen Verhältnissen mit Alkohol, und ein solches Gemisch ist als Arzneimittel unter dem Namen Hoffmannische Tropfen bekannt. Der Aetherdampf ist 2,6 mal schwerer als Luft und kann wie Kohlendioxid aus einem Gefässe in ein anderes gegossen werden; der Dampf ist sehr leicht entzündlich und bildet mit Luft ein heftig explodirendes Gemenge. Da der Aether wegen seines niederen Siedepunktes sich sehr leicht verflüchtigt, so muss man beim Handhaben grösserer Mengen die Vorsicht beobachten, brennende Körper fern zu halten. Oxydirende Körper greifen den Aether leicht an, und es entstehen dabei dieselben Producte wie aus Alkohol.

Gemischte Aether oder Aether, welche zwei verschiedene Radicale enthalten, entstehen, wenn man die Kalium- oder Natriumverbindung eines Alkohols mit dem Jodid eines anderen Radicals zusammenbringt; so erhält man aus Aethyljodid und Kaliummethylat den Methyläthyläther, $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}CH_3\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}K\\J\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O.$$

Dieselbe Verbindung wird gebildet, wenn Methylschwefelsäure mit Aethylalkohol erhitzt wird.

Aethan, Aethylwasserstoff, C_2H_6. Dieser Kohlenwasserstoff bildet sich beim Erhitzen von Methyljodid mit Zink auf 150^0:

$$2\,CH_3J + Zn = C_2H_6 + ZnJ_2.$$

Aus Aethyljodid erhält man denselben dadurch, dass man es mit Zink und Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren auf 150⁰ erhitzt:

$$2\,C_2H_5J + 2\,Zn + H_2O = 2\,C_2H_6 + ZnJ_2 + ZnO.$$

Das Aethan ist ein farbloses Gas, welches mit heller Flamme brennt; mit einem gleichen Volum Chlor gemischt bildet sich im zerstreuten Tageslicht als Hauptproduct Aethylchlorid, C_2H_5Cl; ein Ueberschuss von Chlor giebt weitere Substitutionsproducte, von welchen das letzte Hexachloräthan, C_2Cl_6, ist.

Aethylchlorid, C_2H_5Cl, erhält man, wenn man Alkohol mit Salzsäuregas sättigt und erhitzt; ist dabei Zinkchlorid gegenwärtig, so findet die Reaction viel leichter statt; Aethylchlorid entsteht auch, wenn Alkohol in der Kälte auf die Chloride des Phosphors einwirkt, z. B.:

$$5\,C_2H_5.OH + PCl_5 = 5\,C_2H_5Cl + H_3PO_4 + H_2O.$$

Es ist ein farbloses Gas, welches sich in einer Kältemischung zu einer beweglichen Flüssigkeit verdichtet, die bei 12,5⁰ siedet und mit grün gesäumter Flamme verbrennt.

Aethylbromid, C_2H_5Br, und Aethyljodid, C_2H_5J, stellt man dar, indem man Alkohol mit amorphem Phosphor und Brom oder Jod zusammenbringt. Das Aethyljodid ist eine farblose schwere Flüssigkeit, welche bei 72⁰ siedet und bei 0⁰ das specifische Gewicht 1,946 hat. Dem Licht ausgesetzt, färbt es sich durch Freiwerden von Jod braun. Es geht mit anderen Substanzen leicht doppelte Zersetzung ein und findet deshalb häufig Anwendung, um andere Aethylverbindungen darzustellen.

Aethylcarbamin, $C_2H_5.NC$, wird neben dem isomeren Propionitril aus Aethyljodid auf analoge Art erhalten wie Methylcarbamin aus Methyljodid; es bildet sich ferner, wenn eine Lösung von Aethylamin in Alkohol mit Aetzkali und Chloroform zusammengebracht wird:

$$C_2H_5.NH_2 + CHCl_3 = C_2H_5.NC + 3\,HCl.$$

Das Aethylcarbamin siedet bei 79⁰ und riecht durchdringend, äusserst widerlich; durch Säuren wird es in Aethylamin und Ameisensäure zerlegt.

Das isomere Propionitril stellt man durch Destillation eines Gemisches von Kaliumäthylsulfat und Kaliumcyanid dar; es siedet bei 98⁰, liefert mit Kalilauge gekocht Ammoniak und Propionsäure und verbindet sich mit Wasserstoff zu Propylamin. Aus Ammoniumpropionat erhält man diese Verbindung, indem man demselben durch Erhitzen mit Phosphorpentoxid die Elemente des Wassers entzieht:

$$C_2H_5.CO_2NH_4 - 2H_2O = C_2H_5.CN.$$

Aethylnitrit, $C_2H_5NO_2$ (Salpeteräther), ist eine bewegliche, bei 18⁰ siedende Flüssigkeit, die wie Borsdorfer Aepfel riecht und welche man durch Destillation eines Gemisches von Alkohol und Schwefelsäure mit Kaliumnitrit erhält:

$$C_2H_5.SO_4H + NO_2K = C_2H_5NO_2 + SO_4HK.$$

Lässt man Aethyljodid auf Silbernitrit einwirken, so bildet sich ebenfalls Aethylnitrit in geringer Menge; das Hauptproduct besteht aber aus einer isomeren Verbindung, dem Nitroäthan, einer Flüssigkeit, die erst bei 112⁰ kocht und einen eigenthümlichen, aber von dem des Aethylnitrits ganz verschiedenen Geruch besitzt. Dasselbe hat saure Eigenschaften und löst sich in Alkalien auf; bringt man es in eine alkoholische Lösung von Aetznatron, so scheidet sich die Verbindung $C_2H_4NaNO_2$ als weisse, krystallinische Masse aus. Von freiwerdendem Wasserstoff wird es in Aethylamin verwandelt. In diesen Reactionen unterscheidet es sich scharf vom Aethylnitrit, welches von Aetznatron in Alkohol und Natriumnitrit und durch freiwerdenden Wasserstoff in Alkohol, Ammoniak und Wasser zerlegt wird. Hieraus ergiebt sich, dass im Nitroäthan der Stickstoff und im Aethylnitrit der Sauerstoff mit Aethyl verbunden ist:

Aethylnitrit $C_2H_5{-}O{-}N{=}O$ Nitroäthan $C_2H_5{-}N{<}\begin{smallmatrix}O\\|\\O\end{smallmatrix}$

Freiwerdender Wasserstoff wirkt daher auf diese Verbindungen folgendermaassen:

1. $C_2H_5{-}O{-}N{=}O + 3H_2 = C_2H_5{-}OH + NH_3 + H_2O$
2. $C_2H_5{-}N{<}\begin{smallmatrix}O\\|\\O\end{smallmatrix} + 3H_2 = C_2H_5{-}N{<}\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix} + 2H_2O.$

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Nitroäthan entsteht Aethylnitrolsäure, $C_2H_3(NO_2)NOH$, welche aus Aether sich in prachtvollen, gelblichen, blauschimmernden

Krystallen abscheidet und rein süss wie Zucker schmeckt. Sie ist ein sehr unbeständiger Körper; concentrirte Salpetersäure zerlegt sie in Essigsäure und Stickstoffmonoxid:

$$CH_3.C(NO_2)NOH = CH_3.CO_2H + N_2O.$$

In Alkalien löst sie sich mit rother Farbe.

Aethylnitrat, $C_2H_5NO_3$. Um diesen Körper aus Alkohol und Salpetersäure darzustellen, muss man beide Verbindungen im ganz reinen Zustande und unter starker Abkühlung mischen. Enthält die Salpetersäure salpetrige Säure, so entsteht nur Aethylnitrit; setzt man aber einen Körper zu, der die salpetrige Säure zerstört, wie Harnstoff, so erhält man Aethylnitrat. Dasselbe ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 86° siedet.

Aethylhydrosulfid oder Mercaptan, $C_2H_5.SH$, erhält man durch Erhitzen von Aethylchlorid mit Kaliumhydrosulfid als farblose Flüssigkeit, welche bei 36° siedet und wie alle flüchtigen organischen Sulfide einen höchst unangenehmen, zwiebelartigen Geruch besitzt. Das Mercaptan tauscht seinen Wasserstoff sehr leicht gegen Metalle aus und bildet salzartige Verbindungen, welche Mercaptide genannt werden; die Quecksilberverbindung bildet weisse, glänzende Krystalle, welche in Wasser unlöslich sind.

Aethylsulfid, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S$. Diese Verbindung, welche zu Mercaptan in derselben Beziehung steht wie Aether zu Alkohol, bildet sich, wenn man Aethylchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfid zusammenbringt. Es ist eine farblose, sehr widerlich riechende Flüssigkeit, welche bei 91° siedet. Das Aethylsulfid verbindet sich mit Aethyljodid zu einer krystallinischen Verbindung, dem Aethylsulfinjodid, $S(C_2H_5)_3J$, in welcher man das Jod durch Chlor, Brom und Säureradicale ersetzen kann und so eine Reihe von Salzen erhält. Bringt man Aethylsulfinjodid mit Wasser und Silberoxid zusammen, so bildet sich Jodsilber und eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche Aethylsulfinhydroxid, $S(C_2H_5)_3OH$, enthält, welches grosse Aehnlichkeit mit Aetzkali hat und die Base der Aethylsulfinsalze ist.

Aethylschwefelsäure, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}SO_4$. Wie schon früher erwähnt, erhält man diese Verbindung, wenn Alkohol mit

concentrirter Schwefelsäure gemischt wird. Von überschüssiger Schwefelsäure lässt sich die Aethylschwefelsäure leicht trennen, indem man die saure Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und mit Baryumcarbonat neutralisirt; unlösliches Baryumsulfat scheidet sich ab, und die Lösung enthält Baryumäthylsulfat, aus dem man die freie Säure dadurch erhält, dass man das Baryum durch Zusatz der genau erforderlichen Menge von Schwefelsäure ausfällt und die Lösung im luftleeren Raume verdunstet. Man erhält so eine syrupsdicke Flüssigkeit, welche noch Wasser enthält, das man nicht ohne Zersetzung der Säure entfernen kann. Die wasserfreie Säure erhält man als ölige, an Glas nicht haftende Flüssigkeit durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Alkohol (s. S. 316); ihre Salze krystallisiren leicht und sind alle in Wasser löslich; da sie leicht doppelte Zersetzungen eingehen, so benutzt man sie häufig zur Darstellung anderer Aethylverbindungen.

Diäthylsulfat, $(C_2H_5)_2SO_4$, erhält man durch Einwirkung von Silbersulfat auf Aethyljodid; es ist eine pfefferminzartig riechende Flüssigkeit, welche unter geringer Zersetzung bei 208^0 siedet.

Aethylphosphate. In der dreibasischen Phosphorsäure können die drei Atome Wasserstoff nach einander wie durch einwerthige Metalle auch durch Aethyl ersetzt werden, und man erhält so die folgenden Verbindungen:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} PO_4 \quad \text{Monäthylphosphorsäure,}$$

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} PO_4 \quad \text{Diäthylphosphorsäure,}$$

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} PO_4 \quad \text{Triäthylphosphat.}$$

Die erste Verbindung ist eine zweibasische, die zweite eine einbasische Säure; das Triäthylphosphat erhält man durch Zusammenbringen von Aethyljodid mit Silberphosphat als farblose Flüssigkeit, welche bei 215^0 siedet.

Aethylcarbonate. Die zweibasische Kohlensäure bildet zwei Aethylverbindungen. Leitet man Kohlendioxid in eine weingeistige Lösung von Kaliumäthylat, so fällt ein weisses Salz

nieder, das Kaliumäthylcarbonat, $(C_2H_5)KCO_3$, welches, mit Wasser zusammengebracht, in saures Kaliumcarbonat und Alkohol zerfällt. Das Diäthylcarbonat, $(C_2H_5)_2CO_3$, bildet sich bei der Einwirkung von Silbercarbonat auf Aethyljodid und ist eine bei 126° siedende, ätherisch riechende Flüssigkeit.

Aethylborat, $(C_2H_5)_3BO_3$, ist eine farblose Flüssigkeit, die mit schön grüner Flamme brennt; man erhält dieselbe, wenn man Borchlorid mit wasserfreiem Alkohol zusammenbringt.

Aethylsilicate. Die Kieselsäure bildet verschiedene Aethylverbindungen, welche durch Einwirkung von Siliciumchlorid auf Alkohol entstehen. Die der normalen Kieselsäure, $Si(OH)_4$, entsprechende Verbindung $Si(OC_2H_5)_4$ ist eine farblose, flüchtige Flüssigkeit, welche angezündet unter Verbreitung eines dichten weissen Rauches von Kieselerde verbrennt.

Aethylformiat oder Ameisensäureäther, $\left.\begin{matrix}COH\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, entsteht, wenn man Natriumformiat mit Weingeist und Schwefelsäure destillirt. Am besten stellt man den Aether dar durch Erhitzen von Alkohol, Oxalsäure und Glycerin; dabei bildet sich, wie schon erwähnt, Ameisensäure, die im Augenblicke des Freiwerdens sich mit dem Alkohol zu Aethylformiat und Wasser umsetzt. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 55° siedet, angenehm nach Pfirsichen riecht und zur Darstellung von künstlichem Rum und Arrac benutzt wird.

Acetylverbindungen.

Acetaldehyd, C_2H_4O. Um Aethylalkohol durch Oxydation in Aldehyd zu verwandeln, erhitzt man denselben mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure. Aldehyd bildet sich auch, wenn man ein Gemisch von Calciumacetat und Calciumformiat erhitzt (siehe Seite 323).

Der Acetaldehyd ist eine farblose Flüssigkeit, welche erstickend riecht, bei 21° siedet, und sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether mischt. Aus der Lösung eines Silbersalzes reducirt Aldehyd metallisches Silber, welches sich als glänzender Spiegel an der Gefässwand ausscheidet. Mit verdünnter Salzsäure und Natriumamalgam in Berührung

geht er unter Aufnahme von Wasserstoff wieder in Alkohol über; in Berührung mit der Luft absorbirt er Sauerstoff und verwandelt sich in Essigsäure; schnell geschieht dies unter Einfluss oxydirender Körper.

Der Aldehyd hat die Eigenschaft, sich leicht durch Zusammentreten mehrerer Molecüle in polymere Modificationen zu verwandeln. Sehr viele Substanzen, wie Salzsäure, Schwefelsäure, schweflige Säure, Carbonylchlorid u. s. w., selbst wenn nur in kleiner Menge vorhanden, führen den Aldehyd unter Erwärmung in Paraldehyd, $C_6H_{12}O_3$, über. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 124° siedet und beim Abkühlen zu Krystallen erstarrt. Destillirt man ihn mit den obigen Substanzen, so zerfällt er wieder in drei Molecüle Aldehyd. Der Metaldehyd, dessen Molecularformel nicht sicher bekannt ist, entsteht durch Einwirkung derselben Körper bei einer Temperatur unter 0°. Er krystallisirt in farblosen Nadeln oder Prismen, beim Erhitzen sublimirt er; erhitzt man ihn in verschlossenen Gefässen auf 115°, so entsteht wieder gewöhnlicher Aldehyd.

Mit Ammoniak verbindet sich der Aldehyd zu einer weissen krystallinischen Verbindung, $CH_3.CH\begin{cases}OH\\NH_2\end{cases}$, welche Aldehydammoniak genannt wird; er geht ferner krystallisirbare Verbindungen mit den sauren Sulfiten der Alkalimetalle ein, wie z. B. $CH_3.CH\begin{cases}OH\\SO_3Na\end{cases}$; ganz dasselbe Verhalten zeigen alle anderen Aldehyde.

Chloral, C_2Cl_3OH, ist der Aldehyd der Trichloressigsäure und entsteht durch Einleiten von Chlor in absoluten Alkohol. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 99° siedet und stark reizend riecht. Wie der Aldehyd reducirt es ammoniakalische Silberlösungen und bildet mit den sauren Alkalisulfiten krystallisirte Verbindungen. Salpetersäure oxydirt es zu Trichloressigsäure. Wässerige Alkalien zersetzen es unter Bildung von Chloroform und einem Formiat:

$$\begin{matrix}CCl_3\\|\\COH\end{matrix} + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O = CCl_3H + \left.\begin{matrix}COH\\K\end{matrix}\right\}O.$$

Beim Aufbewahren geht es in festes Metachloral über.

Mit Wasser verbindet es sich zu Chloralhydrat, $CCl_3.CH(OH)_2$, das farblose Krystalle bildet und sich beim

Aufbewahren nicht ändert; durch Schwefelsäure wird es wieder in Chloral und Wasser zerlegt.

Das Chloralhydrat ist ein wichtiges Arzneimittel; es wirkt schmerzstillend und erzeugt ruhigen Schlaf. Seine Wirkung beruht wahrscheinlich darauf, dass es, wie das Chloral selbst, durch das alkalisch reagirende Blut allmälig in Chloroform verwandelt wird.

Essigsäure, $C_2H_4O_2$.

Verdünnte Essigsäure oder Essig ist schon seit sehr langer Zeit bekannt; die verschiedenen Bildungsweisen der Essigsäure sind schon oben ausführlich besprochen worden. Im Grossen stellt man die Essigsäure dar entweder durch Oxydation von Alkohol oder durch trockne Destillation von Holz (Holzessig). Reiner Alkohol wird für sich an der Luft, auch wenn er mit Wasser verdünnt ist, nicht oxydirt; aber in Berührung mit Platinschwarz verwandelt er sich zuerst in Aldehyd und dann in Essigsäure; derselbe Process findet statt, wenn gewisse stickstoffhaltige Substanzen gegenwärtig sind; Wein und Bier, welche solche Körper enthalten, werden daher, der Luft ausgesetzt, bald sauer.

Um Essig im Grossen darzustellen, benutzt man Wein, Bierwürze oder verdünnten Weingeist, welche man mit etwas Essig und Hefe versetzt in Fässern, die nur lose verschlossen sind, längere Zeit einer Temperatur von 24 bis 27^0 aussetzt. Schneller kommt man zum Ziel, wenn man die weingeisthaltige Flüssigkeit langsam über mit Essig getränkte Holzspäne, mit welchen aufrechtstehende Fässer gefüllt sind, fliessen lässt. Die Flüssigkeit bietet hier der Luft eine grosse Oberfläche dar, und die Oxydation geht sehr rasch von statten (Schnellessigfabrikation). Reine Essigsäure erhält man durch Destillation von wasserfreiem Natriumacetat mit concentrirter Schwefelsäure. Sie ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 119^0 siedet und bei $+ 17^0$ zu weissen Krystallblättern erstarrt, weshalb man die concentrirte Essigsäure auch Eisessig nennt; sie riecht stechend sauer, ist sehr ätzend und zerstört die Haut; mit Wasser ist sie in allen Verhältnissen mischbar.

Unterwirft man verdünnte Essigsäure der Destillation, so destillirt schwächere Säure über, und der Rückstand wird mehr und mehr concentrirt, bis zuletzt reiner Eisessig zurückbleibt. Die essigsauren Salze oder Acetate sind fast alle in Wasser löslich und krystallisirbar.

Ammoniumacetat, $C_2H_3(NH_4)O_2$, zerfällt beim Erhitzen in Wasser und Acetamid; die wässerige Lösung desselben führt als Arzneimittel den Namen *Spiritus Mindereri.*

Kaliumacetat, $C_2H_3KO_2$, ist ein sehr zerfliessliches Salz, welches auf 300^0 erhitzt zu einer klaren Flüssigkeit schmilzt, die beim Erkalten zu einer blätterig krystallinischen Masse erstarrt. Natriumacetat krystallisirt in grossen wasserhaltigen Krystallen, $C_2H_3NaO_2 + 3H_2O$; Aluminiumacetat und Eisenacetat finden als Beizmittel in der Färberei und Kattundruckerei Verwendung.

Bleiacetat oder Bleizucker, $(C_2H_3O_2)_2Pb + 3H_2O$, ist eines der wichtigsten Bleisalze. Basische Bleisalze entstehen durch Auflösen von Bleioxyd in einer wässerigen Bleizuckerlösung; die so erhaltene Flüssigkeit führt den Namen Bleiessig. Der Grünspan ist ein Gemenge verschiedener basischer Kupferacetate. Das normale Salz wird durch Auflösen von Grünspan in Essigsäure in dunkelgrünen Krystallen erhalten, $(C_2H_3O_2)_2Cu + H_2O$; dasselbe bildet mit Kupferarsenit ein prachtvoll grünes, in Wasser unlösliches Doppelsalz, welches als Malerfarbe unter dem Namen Schweinfurter Grün angewandt wird.

Die Salze der Essigsäure lassen sich leicht daran erkennen, dass sie mit Schwefelsäure erhitzt den eigenthümlichen Geruch der Essigsäure entwickeln; setzt man zu diesem Gemische Alkohol, so entsteht Essigäther, der ebenfalls am Geruch kennbar ist. Die trocknen Acetate der Alkalimetalle geben mit Arsentrioxyd erhitzt das widerlich riechende Kakodyl.

Aethylacetat, Essigäther, $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. Man stellt diese Verbindung dar durch Destillation eines Acetates mit einem Gemische von Schwefelsäure und Weingeist. Der Essigäther ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 74^0 siedet und einen sehr angenehmen, erfrischenden Geruch besitzt.

Natrium löst sich in Essigäther auf unter Bildung von Natracetessigäther und Natriumäthylat.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \\ \\ CH_3 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + Na_2 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CHNa \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + NaOC_2H_5 + H_2.$$

Hierbei wird jedoch wenig oder selbst kein Wasserstoff frei, da derselbe im Entstehungszustande einen Theil des Acetyls zu Aethyl reducirt und sich daher mehr Natriumäthylat bildet, als die obige Gleichung verlangt.

Fügt man zu dem festen Producte Essigsäure, so scheidet sich Acetessigsäureester, $CH_3.CO.CH_2.CO.OC_2H_5$, ab, welcher schwach saure Eigenschaften besitzt, was durch die Gegenwart der zwei Carbonylgruppen bedingt wird. Wirkt man mit Natrium darauf ein, so erhält man die ursprüngliche Verbindung in reinem Zustande. In derselben lässt sich leicht durch Behandlung mit einem Jodid das Natrium durch ein Alkoholradical ersetzen, und in dieser Verbindung kann dann wieder das zweite Wasserstoffatom durch Natrium und letzteres dann wie oben durch ein Radical vertreten werden. Alle diese Verbindungen werden, wie der Acetessigäther selbst, durch concentrirte Kalilauge in folgender Weise zersetzt:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CXY \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + 2HOK = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO.OK \\ \\ CHXY \\ | \\ CO.OK \end{array} + HO.C_2H_5.$$

In dieser Formel bedeuten X und Y entweder Wasserstoff, oder irgend welche Alkoholradicale. Wie man sieht, lassen sich durch diese Reaction nicht bloss homologe, sondern auch viele isomere Säuren aufbauen, wie z. B. die folgenden:

$$\begin{array}{ccc} \text{Pentoylsäure} & \text{Valeriansäure} & \text{Methyläthylessigsäure} \\ \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO.OH \end{array} & \begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \\ \ \ \diagdown\diagup \\ \ \ CH \\ \ \ | \\ \ \ CH_2 \\ \ \ | \\ \ \ CO.OH \end{array} & \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH—CH_3 \\ | \\ CO.OH \end{array} \end{array}$$

Die Pentoylsäure erhält man, indem man in der Essigsäure ein Atom Wasserstoff durch primäres Propyl ersetzt, während secundäres Propyl Valeriansäure liefert. Um die dritte Säure zu gewinnen, muss man erst auf Natracetessigäther mit Jodäthyl einwirken, die Aethylverbindung mit Natrium behandeln, und den so erhaltenen Körper durch Methyljodid in Methyl-

äthylacetessigäther verwandeln, welchen man dann durch Kalilauge zersetzt.

Erhitzt man einen Acetessigester mit Barytwasser, so er-erhält man Baryumcarbonat und ein Keton:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO_2 . C_2H_5 \end{array} + Ba(OH)_2 = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + Ba CO_3 + HO . C_2 H_5 .$$

Die, welche an der Stelle des Wasserstoffs Alkoholradicale enthalten, liefern in derselben Weise die höheren Homologen.

A c e t y l c h l o r i d, C_2H_3OCl, entsteht, wenn die Chloride des Phosphors auf Essigsäure einwirken:

$$PCl_3 + 3 CH_3 . CO . OH = H_3PO_3 + 3 CH_3 . CO Cl.$$

Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 55⁰ siedet, stechend riecht und an der Luft stark raucht. Mit Wasser zerfällt es in Essigsäure und Salzsäure. Aehnlich verhalten sich das Acetyljodid und Bromid.

A c e t y l o x y d oder E s s i g s ä u r e a n h y d r i d, $\left.\begin{array}{r} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{array}\right\} O$, wird erhalten, wenn Acetylchlorid auf ein wasserfreies Salz der Essigsäure einwirkt:

$$\left.\begin{array}{r} C_2H_3O \\ Cl \end{array}\right\} + \left.\begin{array}{r} C_2H_3O \\ Na \end{array}\right\} O = \left.\begin{array}{r} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{array}\right\} O + \left.\begin{array}{r} Na \\ Cl \end{array}\right\}$$

Das Anhydrid der Essigsäure ist eine farblose Flüssigkeit, welche stechend riecht und bei 138⁰ siedet; es mischt sich nicht mit Wasser, sondern sinkt darin unter, zersetzt sich aber damit, besonders schnell beim Kochen, in Essigsäure. Bringt man es unter guter Abkühlung mit Baryumdioxid zusammen, so bildet sich das A c e t y l p e r o x i d, $\left.\begin{array}{r} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{array}\right\} O_2$, eine dicke ölige Flüssigkeit, welche dem Wasserstoffdioxid ähnlich stark oxydirend wirkt und sich beim Erhitzen unter heftiger Explosion zersetzt.

Lässt man Chlor auf kochende Essigsäure einwirken, so wird der Wasserstoff des Methyls durch Chlor ersetzt, und man erhält je nach der Dauer der Einwirkung M o n o c h l o r e s s i g s ä u r e, ein fester krystallinischer Körper, welcher bei 62⁰ schmilzt und bei 186⁰ siedet, D i c h l o r e s s i g s ä u r e und

Trichloressigsäure; diese drei Verbindungen bilden wie Essigsäure Salze, Aether, Amide u. s. w. Mit einer Flüssigkeit, in der sich Wasserstoff entwickelt, zusammengebracht, gehen sie wieder in Essigsäure über. Die Trichloressigsäure zerfällt, mit Kalilauge erwärmt, in Chloroform und Kaliumcarbonat:

$$CCl_3 . CO_2K + HOK = CCl_3H + CO_3K_2.$$

Brom und Jodessigsäure sind ebenfalls bekannt.

Thiacetsäure, $\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} S$. Diese Verbindung steht in der nämlichen Beziehung zu Essigsäure wie Mercaptan zu Alkohol; man stellt sie dar durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Essigsäure:

$$P_2S_5 + 5\,C_2H_4O_2 = P_2O_5 + 5\,C_2H_4OS.$$

Sie ist eine farblose Flüssigkeit, welche sich an der Luft gelb färbt; riecht widerlich nach Schwefelwasserstoff und Essigsäure und siedet bei 93°.

Acetamid, $C_2H_3O . NH_2N$, entsteht, wenn Aethylacetat mit Ammoniak erhitzt wird:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O,$$

oder wenn man Ammoniumacetat der Destillation unterwirft, welches dabei in Wasser und Acetamid zerfällt.

Das Acetamid ist eine weisse, krystallinische Substanz, welche bei 78° schmilzt und bei 222° siedet; es riecht eigenthümlich nach Mäusen. Mit Säuren verbindet es sich dem Ammoniak ähnlich zu salzartigen Verbindungen; es lässt sich aber auch in ihm ein Atom Wasserstoff durch Metalle ersetzen, und es verhält sich daher auch wie eine schwache Säure. Mit Phosphorpentoxid erhitzt verliert es ein Molecül Wasser und verwandelt sich in Acetonitril oder Methylcyanid. Erhitzt man Essigäther anstatt mit Ammoniak mit Aethylamin, so entsteht

Aethylacetamid, $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} N$.

Diacetamid, $(C_2H_3O)_2NHN$, erhält man durch Erhitzen von Essigsäure mit Acetonitril:

$$C_2H_3O(OH) + C_2H_3N = (C_2H_3O)_2NH.$$

Erhitzt man Acetonitril mit Essigsäureanhydrid, so entsteht Triacetamid:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O + C_2H_3N = \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} N.$$

Beide Amide sind farblose, krystallisirte Körper.

Knallsaure Salze oder Fulminate. Diese Verbindungen sind Salze der noch unbekannten Knallsäure oder des Nitroacetonitrils, $CN.C(NO_2)H_2$. Das Knallsilber, $CN.C(NO_2)Ag_2$, bildet sich bei der Einwirkung von Weingeist auf eine Lösung von Silber in Salpetersäure:

$$C_2H_6O + 2AgNO_3 + N_2O_3 = C_2(NO_2)NAg_2 + 2HNO_3 + 2H_2O.$$

Es krystallisirt in kleinen, weissen Nadeln, die schon im feuchten Zustande beim Erhitzen oder durch Stoss mit der furchtbarsten Heftigkeit explodiren. Knallquecksilber, $CN.C(NO_2)Hg$, wird im Grossen dargestellt, indem man Quecksilber in Salpetersäure auflöst und allmälig Weingeist hinzufügt, wobei eine heftige Reaction eintritt, die man durch weiteren Zusatz von Weingeist mässigt; beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in weissen Krystallen aus. Es explodirt nicht so heftig wie die Silberverbindung und wird zum Füllen der Zünddetonatoren oder Schlagröhren benutzt, welche man zum Entzünden von Sprengmitteln gebraucht. Brom verwandelt es in Dibromnitroacetonitril, $CN.C(NO_2)Br_2$, grosse farblose Krystalle, die einen äusserst heftigen Geruch besitzen.

Propylgruppe.

Der primäre Propylalkohol, C_3H_8O, ist in kleiner Menge im Fuselöl der Weintrebern, der Melasse und des Fruchtbranntweins enthalten; er siedet bei 96^0; die primären Propylverbindungen zeigen die grösste Aehnlichkeit mit den entsprechenden Aethylverbindungen. Bei der Oxydation liefert der Propylalkohol Propionsäure, $C_2H_5.CO.OH$. Gewöhnlich stellt man diese Säure aus Propionitril dar (s. Seite 325), sie entsteht ferner durch Einwirkung von Kohlendioxid auf Natriumäthyl:

$$C_2H_5Na + CO_2 = C_2H_5.CO_2Na.$$

Die Propionsäure ist der Essigsäure sehr ähnlich; sie löst sich

in Wasser in jedem Verhältnisse und wird durch Calciumchlorid aus dieser Lösung abgeschieden.

Der secundäre Propylalkohol oder das Dimethylcarbinol, $(CH_3)_2CH.OH$, siedet bei 84°; erhitzt man denselben mit Jodwasserstoffsäure, so erhält man das Isopropyljodid, eine farblose, schwere Flüssigkeit, welche bei 90° siedet. Am besten stellt man diese Verbindung aus Glycerin, $C_3H_8O_3$, dar, welches ein dreiwerthiger Alkohol ist; erhitzt man dasselbe mit einem Ueberschuss von concentrirter Jodwasserstoffsäure, so tritt folgende Reaction ein:

$$C_3H_8O_3 + 5HJ = C_3H_7J + 3H_2O + 2J_2.$$

Das primäre, wie das secundäre Jodid geben mit Silbernitrit die entsprechenden Nitropropane; das primäre $CH_3.CH_2.CH_2.NO_2$ giebt mit salpetriger Säure, wie die entsprechende Aethylverbindung, eine Nitrolsäure, $C_3H_5(NO_2)NOH$, welche sich in Alkalien mit rother Farbe löst. Das secundäre Nitropropan, $(CH_3)_2CH.NO_2$, giebt eine isomere Verbindung, welche keine Säure ist und Isopropylnitrol, $(CH_3)_2C(NO_2)NO$, genannt wird. Dieselbe bildet farblose, kampherähnliche Krystalle, welche zu einer blauen Flüssigkeit schmelzen und sich in Chloroform mit tiefblauer Farbe lösen.

Aceton, $CO\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$. Das Aceton bildet sich durch Oxydation des secundären Propylalkohols und ferner, wenn essigsaure Salze der trocknen Destillation unterworfen, oder wenn die Dämpfe von der Essigsäure durch eine rothglühende Röhre geleitet werden:

$$2\left.\begin{matrix}CH_3.CO\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}CO + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + CO_2.$$

Es ist im rohen Holzgeiste enthalten und kann synthetisch dargestellt werden durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Acetylchlorid:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}Zn + 2\left\{\begin{matrix}CO.CH_3\\Cl\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}Zn + 2\left\{\begin{matrix}CO.CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$$

und durch Zusammenbringen von Natriummethyl und Kohlenoxid:

$$2NaCH_3 + CO = CO\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right. + Na_2.$$

Das Aceton ist eine farblose Flüssigkeit, welche ätherisch riecht und bei 56° siedet. Mit den sauren Sulfiten der Alkali-

metalle vereinigt es sich ähnlich wie die Aldehyde zu krystallisirten Verbindungen. In wässeriger Lösung mit Natriumamalgam zusammengebracht nimmt es 2 Atome Wasserstoff auf und verwandelt sich wieder in secundären Propylalkohol.

Butylgruppe.

Normaler Butylalkohol, $C_4H_{10}O$, wird leicht erhalten durch Reduction von Buttersäure, die zuerst in den Aldehyd und letzterer dann durch freiwerdenden Wasserstoff in den Alkohol verwandelt wird. Es ist eine bewegliche, geistig riechende Flüssigkeit, die bei 116° siedet.

Buttersäure, $C_4H_8O_2$, findet sich neben anderen fetten Säuren in der Butter, im Schweiss, in der Fleischflüssigkeit und im Safte der Laufkäfer. Am besten stellt man sie durch Gährung dar, indem man eine Auflösung von Zucker, mit faulem Käse und Kreide gemischt, längere Zeit einer Temperatur von 30° aussetzt. Es ist eine farblose, sauer riechende Flüssigkeit, welche bei 162° siedet.

Aethylbutyrat, $\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, oder Buttersäureäther hat einen angenehmen Obstgeruch und findet in der Conditorei und zur Darstellung von künstlichem Rum Verwendung.

Aethylmethylcarbinol, $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}CH.OH$. Der secundäre Butylalkohol wird durch Reduction von Erythrit, einem vierwerthigen Alkohol, erhalten. (S. daselbst.)

Isobutylalkohol, $(CH_3)_2CH.CH_2.OH$, kommt im Fuselöl aus Melasse und Fruchtbranntwein vor. Er riecht nach Fuselöl und siedet bei 109°. In seinem chemischen Verhalten zeigt er grosse Aehnlichkeit mit Aethylalkohol.

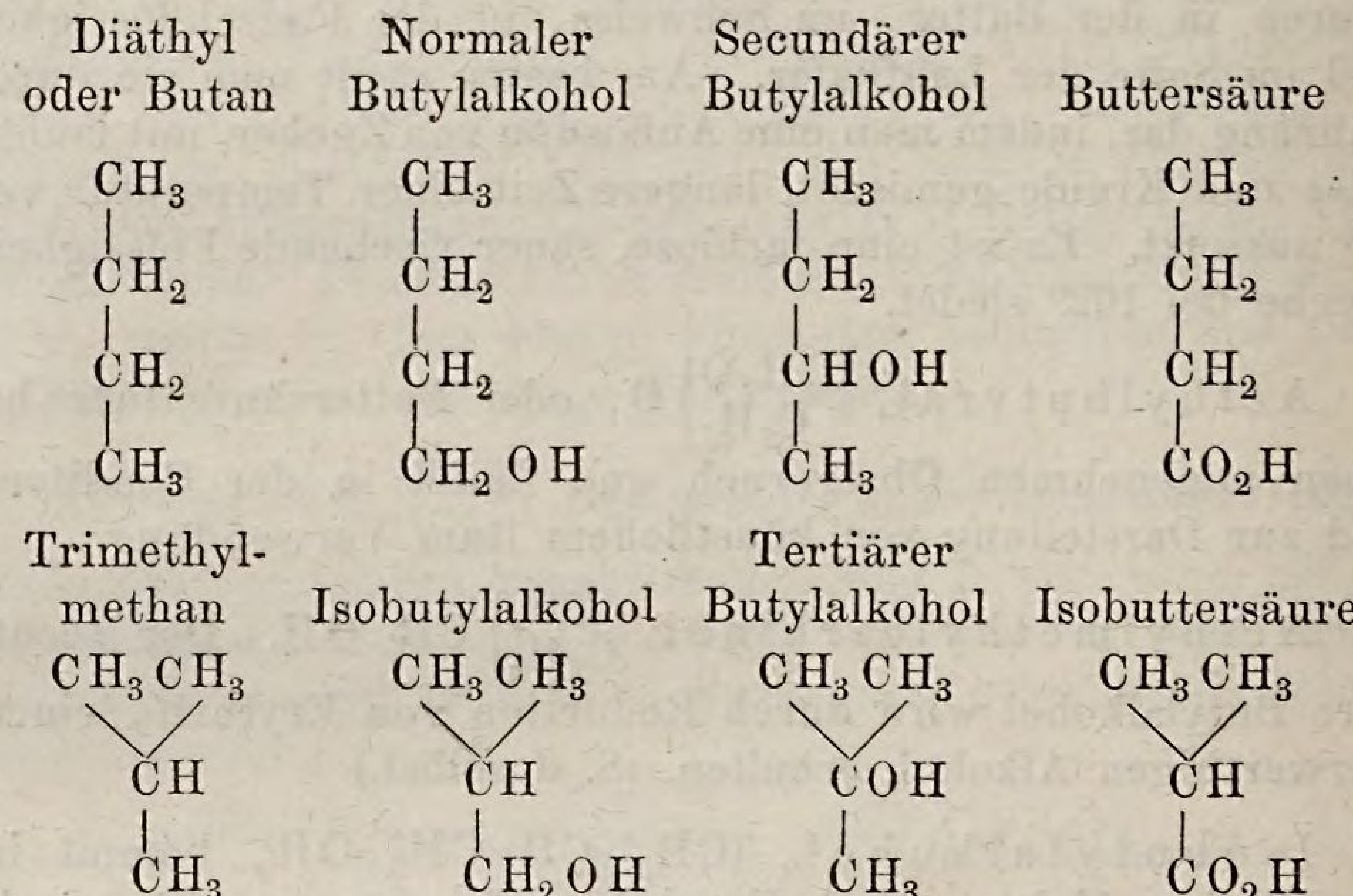
Isobuttersäure, $(CH_3)_2CH.CO.OH$, siedet bei 153° und hat einen saueren Geruch; sie findet sich im Johannisbrod und bildet sich nicht nur bei der Oxydation des Isobutylalkohols, sondern auch wenn man in der Essigsäure 2 Atome Wasserstoff durch Methyl ersetzt (s. S. 333). Ferner erhält man sie, wenn man Isopropyljodid mit Kaliumcyanid erhitzt, wobei Isobutyronitril entsteht, das, mit Kalilauge gekocht, Kaliumisobutyrat liefert:

1. $(CH_3)_2CHJ + KCN = (CH_3)_2CH.CN + KJ.$

2. $(CH_3)_2CH.CN + KOH + H_2O = (CH_3)_2CH.CO.OK + NH_3.$

Trimethylcarbinol, $(CH_3)_3COH$. Die Bildung dieses tertiären Alkohols wurde schon früher erwähnt (Seite 315); er bildet im wasserfreien Zustande farblose Krystalle und riecht geistig und zugleich nach Campher. Erhitzt man das Jodid desselben mit Zink und Wasser, so erhält man Trimethylmethan, $(CH_3)_3CH$, ein Gas, das sich bei -15^0 zu einer Flüssigkeit verdichtet, während das isomere normale Butan, C_4H_{10}, das man durch Erhitzen von Zink mit Aethyljodid erhält, schon bei $+1^0$ flüssig wird.

Die Constitution der Verbindungen mit 4 Atomen Kohlenstoff wird durch nachstehende aufgelöste Formeln noch deutlicher:



Pentylgruppe.

Pentylalkohol, $C_5H_{12}O$, wird aus Pentylsäure auf dieselbe Weise erhalten, wie Butylalkohol aus Buttersäure; er riecht nach Fuselöl und siedet bei 173^0.

Pentoylsäure, $C_5H_{10}O_2$, kommt nicht in der Natur vor und wird erhalten, wenn man das durch Einwirkung von Kaliumcyanid auf Butyljodid gewonnene Pentonitril, C_4H_9CN,

mit Kalilauge kocht; sie siedet bei 185^0 und riecht der Buttersäure ähnlich.

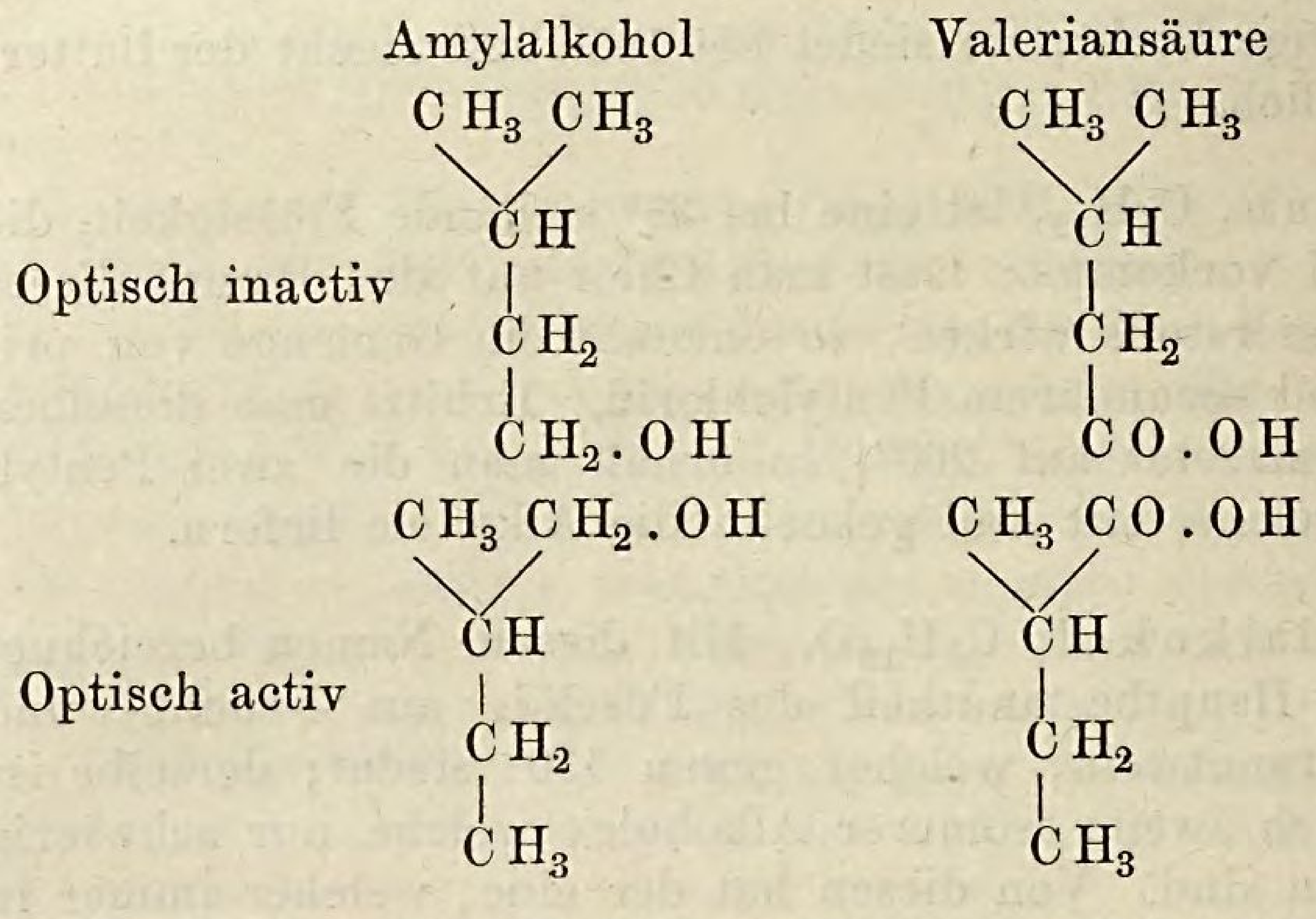
P e n t a n, C_5H_{12}, ist eine bei 38^0 siedende Flüssigkeit, die im Steinöl vorkommt; lässt man Chlor auf den Dampf dieses Kohlenwasserstoffs wirken, so entsteht ein Gemenge von primärem und secundärem Pentylchlorid. Erhitzt man dieselben mit Kaliumacetat auf 200^0, so erhält man die zwei Pentylacetate, welche, mit Kali gekocht, die Alkohole liefern.

A m y l a l k o h o l, $C_5H_{12}O$. Mit diesem Namen bezeichnet man den Hauptbestandtheil des Fuselöls aus Frucht- und Kartoffelbranntwein, welcher gegen 130^0 siedet; derselbe ist ein Gemisch zweier isomerer Alkohole, welche nur schwierig zu trennen sind. Von diesen hat der eine, welcher immer in kleiner Menge darin enthalten ist, die Eigenschaft, die Ebene des polarisirten Lichtes zu drehen; derselbe siedet bei 128^0, während der andere, welcher nicht optisch wirksam ist, bei 131,4^0 siedet. Beide sind rein durch Reduction der entsprechenden Säuren erhalten worden.

A m y l a c e t a t, $\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$, erhält man durch Destillation des gewöhnlichen Amylalkohols mit Schwefelsäure und Natriumacetat als eine bei 140^0 siedende Flüssigkeit, welche wie Bergamottbirnen riecht, und deren alkoholische Lösung als Birnöl in der Conditorei Verwendung findet.

V a l e r i a n s ä u r e, $C_5H_{10}O_2$, findet sich im Baldrian, in der Angelika und anderen Pflanzen, sowie im Thran von *Delphinus globiceps*. Künstlich erhält man sie, wenn man Kaliumisobutylsulfat mit Kaliumcyanid destillirt, wobei V a l e r o n i t r i l entsteht, das man durch ein Alkali zersetzt. Ferner entsteht sie, wenn man in Essigsäure ein Atom Wasserstoff durch Isopropyl ersetzt (s. S. 333) und bei der Oxydation des optisch unwirksamen Amylalkohols. Sie siedet bei 175^0 und riecht nach faulem Käse. Oxydirt man den optisch activen Alkohol, so erhält man eine ähnliche, aber schon bei 172^0 siedende Säure, welche auch entsteht, wenn man in Essigsäure ein Atom Wasserstoff durch Aethyl und ein anderes durch Methyl ersetzt (s. S. 332); dieselbe ist ebenfalls optisch wirksam.

Aus diesen verschiedenen Bildungsweisen ergeben sich für die Alkohole und Säuren die folgenden Constitutionsformeln:



Isopentan oder Amylwasserstoff, C_5H_{12}, bildet sich beim Erhitzen von Amyljodid mit Zink und Wasser unter Druck; es ist eine bewegliche, bei 30⁰ siedende Flüssigkeit.

Tetramethylmethan, $C(CH_3)_4$, entsteht durch Einwirkung von Zinkmethyl auf tertiäres Butyljodid; es ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig und verdichtet sich in der Kälte zu einer bei 9,5⁰ siedenden Flüssigkeit.

Verbindungen mit mehr als 5 Atomen Kohlenstoff.

Normaler Hexylalkohol, $C_6H_{14}O$, kommt als Buttersäureäther im flüchtigen Oele des Riesenbärenklaues und in dem anderer Umbelliferen vor und siedet bei 157⁰. Das demselben entsprechende Paraffin, das Hexan, C_6H_{14}, welches bei 68⁰ siedet, ist in reichlicher Menge im amerikanischen Steinöl enthalten, neben Pentan, Heptan und Octan u. s. w.

Capronsäure, $C_6H_{12}O_2$, findet sich im stinkenden Bocksbarte *(Satyrium hircinum)* und im Fruchtfleische von *Gingko biloba* und kommt zusammen mit anderen fetten Säuren in der Butter und im Cocosnussöl vor. Es ist eine ölige, sauer und schweissartig riechende Flüssigkeit, die bei 205⁰ siedet. Derselben sehr ähnlich ist die Isocapronsäure, $(CH_3)_2C_3H_5.CO_2H$, die man künstlich aus Amylalkohol dargestellt hat; dieselbe siedet bei 199⁰.

Heptylalkohol, $C_7H_{16}O$, siedet bei 175,7° und entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam und Essigsäure auf Oenanthol oder Heptaldehyd, $C_7H_{14}O$, eine bei 152° siedende, stechend riechende Flüssigkeit, die sich bei der trocknen Destillation von Ricinusöl bildet. Mit Chromsäurelösung oxydirt, erhält man daraus die Heptylsäure oder Oenanthylsäure, $C_7H_{14}O_2$.

Octylalkohol, $C_8H_{18}O$, kommt als Essigäther im Oele des gemeinen Bärenklaues vor; dieser Aether ist eine nach Apfelsinen riechende und bei 207° siedende Flüssigkeit; der mit Aetzkali daraus abgeschiedene Alkohol riecht durchdringend aromatisch und siedet bei 196,5°.

Methylhexylcarbinol oder Caprylalkohol, $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_6H_{13}\end{matrix}\right\}CH.OH$, entsteht beim Erhitzen von Ricinusöl mit Aetzkali.

Von anderen Verbindungen, die hierher gehören, sind zu erwähnen Octyl- oder Caprylsäure, $C_8H_{16}O_2$, und Caprinsäure, $C_{10}H_{20}O_2$, welche neben Buttersäure und Capronsäure in der Butter vorkommen, und die Nonyl- oder Pelargonsäure, $C_9H_{18}O_2$, die im flüchtigen Oele von *Pelargonium roseum* enthalten ist. Der sogenannte Oenanthäther, der den allen Weinen gemeinschaftlichen eigenthümlichen Geruch verursacht, besteht der Hauptsache nach aus dem Aethyläther der Octylsäure und Caprinsäure. Methylnonylketon, $CH_3.CO.C_9H_{19}$, ist der Hauptbestandtheil des Rautenöls; es riecht angenehm aromatisch und siedet bei 225°. Künstlich erhält man es durch Destillation eines Gemenges von Calciumacetat und Calciumcaprinat:

$$CH_3.CO.OH + C_9H_{19}.CO.OH = CH_3.CO.C_9H_{19} + CO_2 + H_2O.$$

Cetylalkohol, $C_{16}H_{34}O$, kommt als Cetylpalmitat im Wallrath vor; Cerylalkohol, $C_{27}H_{56}O$, findet sich im chinesischen Wachs, das vorzugsweise aus Cerylcerotat besteht, während das Bienenwachs Myricylalkohol, $C_{30}H_{62}O$, mit Palmitinsäure verbunden enthält. Aus diesen Aetherarten werden die Alkohole durch Kochen mit Kalilauge erhalten. Alle drei sind feste krystallinische Körper, welche sich in ihren Reactionen dem gewöhnlichen Alkohol ähnlich verhalten.

Die fetten Säuren mit mehr als 10 Atomen Kohlenstoff sind bei gewöhnlicher Temperatur starre Körper, welche sich bei der Destillation zum Theil zersetzen. Die Laurinsäure,

$C_{12}H_{24}O_2$, kommt im fetten Lorbeeröl und die Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$, in der Muskatbutter vor. Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$, und Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, sind in der Natur sehr verbreitet und Hauptbestandtheile der meisten festen Fette. Die gewöhnlichen Stearinkerzen bestehen aus einem Gemisch dieser zwei Säuren. Das höchste Glied dieser Reihe ist die in der Cacaobutter enthaltene Theobrominsäure, $C_{64}H_{128}O_2$.

Verbindungen der Alkoholradicale mit den Elementen der Stickstoffgruppe N, P, As, Sb, Bi.

Stickstoffbasen.

Wird der Wasserstoff des Ammoniaks durch Alkoholradicale ersetzt, so erhält man, wie schon erwähnt, die Stickstoffbasen oder Amine. Man theilt dieselben ein in:

1. Primäre Amine, in welchen ein Atom Wasserstoff des Ammoniaks durch ein Radical ersetzt ist, wie Aethylamin, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$.

2. Secundäre Amine, wie Diäthylamin, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$, in welchen 2 Alkoholradicale enthalten sind.

3. Tertiäre Amine sind Ammoniake, welche an der Stelle von Wasserstoff 3 Alkoholradicale enthalten, z. B. Triäthylamin, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$.

Diese Verbindungen sind alle ohne Zersetzung flüchtig, riechen dem Ammoniak ähnlich, verbinden sich direct wie dieses mit Säuren zu Salzen und besitzen alkalische Reaction. Die Bildung derselben kann auf verschiedene Weise stattfinden.

1. Durch Destillation eines Gemisches von Kaliumcyanat mit Kaliumäthylsulfat erhält man Aethylcarbimid, $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ CO \end{matrix}\right\} N$, eine Verbindung, die in ähnlicher Beziehung zu Aethylcyanat, $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ CN \end{matrix}\right\} O$, steht, wie Aethylcarbamin zu Propionitril; erhitzt man ein Carbimid mit Aetzkali, so erhält man ein primäres Amin:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ CO \end{matrix}\right\} N + 2HOK = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + CO\left\{\begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix}\right. .$$

2. Die Nitrile der fetten Säuren verbinden sich mit Wasserstoff im Augenblick des Freiwerdens:

$$C_3H_5N + 2H_2 = \left.\begin{matrix} C_3H_7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Aus Propionitril entsteht Propylamin.

3. Die Chloride, Bromide oder Jodide der Alkoholradicale geben, mit Ammoniak erhitzt, Jodwasserstoff und ein Amin, welche beide letzteren sich zu einem Salz verbinden:

$$C_2H_5J + \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = HJ + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Wird das so erhaltene Aethylamin wieder mit Aethyljodid erhitzt, so wird ein zweites Atom Wasserstoff durch Aethyl ersetzt, und man erhält Diäthylamin:

$$C_2H_5J + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = HJ + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Das Diäthylamin, derselben Reaction unterworfen, giebt Triäthylamin. Wie Ammoniak sich direct mit Jodwasserstoff vereinigt zu Ammoniumjodid, so verbindet sich Triäthylamin mit Aethyljodid zu Tetraäthylammoniumjodid, $(C_2H_5)_4NJ$.

Diese Reactionen verlaufen indess nicht so einfach, wie hier angenommen ist, sondern, wenn man ein Alkoholjodid mit Ammoniak erhitzt, bilden sich neben dem primären Amin auch die anderen Verbindungen. Die jodwasserstoffsauren Salze der Amine werden durch Aetzkali zersetzt, und die Basen werden frei; auf Tetraäthylammoniumjodid, sowie analoge Verbindungen, aber hat Kalilauge keine Einwirkung; feuchtes Silberoxyd zersetzt diese Jodide und erzeugt ein Hydroxid:

$$(C_2H_5)_4NJ + AgOH = (C_2H_5)_4N.OH + AgJ.$$

Diese Hydroxide sind nicht ohne Zersetzung flüchtig und lösen sich leicht in Wasser zu stark alkalischen und ätzenden Flüssigkeiten, welche mit Metallsalzen ähnliche Reactionen wie Aetzkali geben, und wie dieses schön krystallisirte Salze bilden.

Gemischte Amine erhält man, wenn man mit den Jodiden verschiedener Radicale auf ein primäres Amin einwirkt. Alle Stickstoffbasen geben mit Platinchlorid krystallisirte Doppelsalze, und ihre schwefelsauren Salze verbinden sich mit Aluminiumsulfat zu Alaunen, welche isomorph mit dem gewöhnlichen Alaun sind.

Methylamin, $CH_3 . NH_2$, findet sich in der Häringslake, im stinkenden Thieröl und im rohen Holzgeist und bildet sich auch durch Einwirkung von freiwerdendem Wasserstoff auf Blausäure oder Formonitril. Es ist ein farbloses Gas, das bei starker Kälte sich zu einer Flüssigkeit verdichtet; sein Geruch ist stark ammoniakalisch; Wasser von gewöhnlicher Temperatur nimmt gegen 1000 Raumtheile davon auf; es ist also leichter löslich als Ammoniak, mit dem es die grösste Aehnlichkeit hat, sich aber leicht davon unterscheidet, indem es entzündlich ist und mit gelblicher Flamme brennt. Die wässerige Lösung fällt Metallsalze; Kupfersalze lösen sich im Ueberschuss mit schön blauer Farbe; Silberoxid löst sich ebenfalls darin auf, aber die Hydroxide des Cadmiums, Kobalts und Nickels sind darin unlöslich. Das Platinsalz,

$$PtCl_4 + 2(NH_3 . CH_3Cl),$$

ist leicht löslich in kochendem Wasser und krystallisirt in goldgelben Blättchen.

Dimethylamin, $(CH_3)_2NH$, ist ein farbloses, brennbares Gas, das nach Ammoniak riecht und sich bei $+ 8^0$ zu einer Flüssigkeit verdichtet.

Trimethylamin, $(CH_3)_3N$, siedet bei $9,3^0$ und riecht durchdringend ammoniakalisch und fischartig. Es kommt fertig gebildet in Pflanzen vor, wie im stinkenden Gänsefuss, in den Blüthen des Weissdorns und Birnbaums u. s. w., sowie auch in verschiedenen thierischen Säften; die Häringslake ist so reich daran, dass man es vortheilhaft daraus durch Destillation mit Natronlauge gewinnen kann. Man gewinnt es jetzt im Grossen durch trockne Destillation der Schlempe, welche bei der Gewinnung von Weingeist aus Rübenmelasse gewonnen wird, und benutzt es zur Darstellung von Methylchlorid

(s. S. 317), indem man das salzsaure Salz erhitzt, wobei sich das Chlorid und freies Trimethylamin verflüchtigen, während chlorwasserstoffsaures Methylamin zurückbleibt:

$$3\,N(CH_3)_3HCl = 2\,CH_3Cl + 2\,N(CH_3)_3 + N(CH_3)H_3Cl.$$

Man absorbirt das Trimethylamin mit Salzsäure und verdichtet das Methylchlorid in schmiedeeisernen Cylindern. Mit Methyljodid verbindet sich die Base unter Erhitzung zu Tetramethylammoniumjodid, $(CH_3)_4NJ$; setzt man frischgefälltes Silberoxid zu dessen wässeriger Lösung, so bildet sich eine stark alkalische und ätzende Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid, $(CH_3)_4N.OH$, die im luftleeren Raum zu einer krystallinischen Masse eintrocknet.

Das Trimethylamin ist metamer mit Methyläthylamin und Propylamin und wurde früher mit der letzteren Base verwechselt. Solche metamere Amine lassen sich aber leicht unterscheiden dadurch, dass man sie so lange mit Aethyljodid behandelt, bis eine Ammoniumverbindung entstanden ist und dann durch Analyse findet, wie viele Atome Wasserstoff durch Aethyl ersetzt worden sind.

Die Amine des Aethyls haben grosse Aehnlichkeit mit den entsprechenden Methylverbindungen. Aethylamin, $C_2H_5.NH_2$, siedet bei 18,7°, Diäthylamin, $(C_2H_5)_2NH$, bei 57° und Triäthylamin, $(C_2H_5)_3N$, bei 89°.

Thiocarbimide. Bringt man ein primäres Amin mit Schwefelkohlenstoff zusammen, so entsteht eine Thiocarbaminsäure, deren Silbersalz mit Wasser erhitzt ein Thiocarbimid liefert:

$$2\,CS\begin{cases}SAg\\N(CH_3)H\end{cases} = 2\,N\begin{cases}CH_3\\CS\end{cases} + Ag_2S + H_2S.$$

Das so erhaltene Methylthiocarbimid ist eine weisse Krystallmasse; es schmilzt bei 34° und siedet bei 119°, während Aethylthiocarbimid eine bei 134° siedende Flüssigkeit ist, welche zu Thränen reizend riecht und auf der Haut einen brennenden Schmerz erregt. Zu den Thiocarbimiden gehört auch das ätherische Löffelkrautöl, das secundäres Butyl ententhält und künstlich durch obige Reaction erhalten werden kann; es ist eine scharf riechende Flüssigkeit, welche bei 159,5° siedet.

Die Thiocarbimide werden auch Senföle genannt, da das eigentliche Senföl, welches unter Allylverbindungen beschrieben wird, zu dieser Classe gehört, und sie alle, wie letzteres, sehr stechend riechen.

Phosphorbasen.

Aethylphosphin, $C_2H_5 . PH_2$. Das jodwasserstoffsaure Salz dieser Base bildet sich, wenn man Aethyljodid mit Phosphoniumjodid und Zinkoxid auf 140 bis 150° erhitzt:

$$2 C_2H_5J + 2 PH_4J + ZnO = 2[(C_2H_5)H_2P . JH] + ZnJ_2 + H_2O.$$

Das so erhaltene Jodid zerfällt, analog dem Phosphoniumjodid, mit Wasser in Jodwasserstoff und Aethylphosphin, eine farblose, bei 25° siedende Flüssigkeit mit wahrhaft bewältigendem Geruch, der lebhaft an den der Carbamine erinnert. Es entzündet sich in Berührung mit rauchender Salpetersäure und seine Dämpfe bleichen Kork wie Chlor.

Diäthylphosphin, $(C_2H_5)_2PH$, entsteht ebenfalls durch obige Reaction und bleibt auf Zusatz von Wasser als Zinkdoppelsalz zurück:

$$2 C_2H_5J + PH_4J + ZnO = (C_2H_5)_2HP . JH + ZnJ_2 + H_2O.$$

Durch Einwirkung von Alkalien erhält man die freie Base als bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 85° siedet und an der Luft Sauerstoff mit so grosser Begierde absorbirt, dass Entzündung eintreten kann. Ihr Geruch ist durchdringend und haftend, aber ganz verschieden von dem des Aethylphosphins.

Triäthylphosphin, $(C_2H_5)_3P$, wird gebildet, wenn man absoluten Alkohol mit Phosphoniumjodid auf 160° erhitzt:

$$3 C_2H_5 . OH + PH_4J = (C_2H_5)_3P . JH + 3 H_2O,$$

und entsteht auch durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Zinkäthyl; es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 127,5° siedet und einen durchdringenden Geruch hat, der in verdünntem Zustande angenehm hyacinthenartig ist. Es verbindet sich direct mit Sauerstoff, häufig unter Entzündung, und mit Schwefel und Chlor, wodurch es sich von den Stickstoffbasen unterscheidet. Mit Säuren verbindet es sich, wie Ammoniak, direct zu Salzen, welche nur schwer krystallisiren. Mit Aethyljodid vereinigt es sich zu Tetraäthylphosphoniumjodid, $(C_2H_5)_4PJ$, einem weissen, krystallinischen Salze, aus welchem durch feuchtes Silberoxid das stark ätzende und alkalische Teträthylphosphoniumhydroxid entsteht.

Arsenbasen.

Die Verbindungen des Arsens mit den Alkoholradicalen verhalten sich etwas verschieden von den vorhergehenden; man kann dieselben vom Arsenchlorid ableiten, in welchem das Chlor zum Theil oder ganz durch Alkoholradicale ersetzt ist. So kennt man folgende Verbindungen:

Arsentrichlorid $AsCl_3$,
Arsenmonomethyldichlorid . . . $As(CH_3)Cl_2$,
Arsendimethylchlorid $As(CH_3)_2Cl$,
Trimethylarsin $As(CH_3)_3$.

Wie im Arsenchlorid das Chlor durch andere Elemente ersetzt werden kann, so kann dies auch in den zwei anderen Chloriden statthaben, und dieselben verhalten sich in ihren Reactionen wie die Chloride arsenhaltiger Radicale; das Arsendimethyl ist einwerthig und das Arsenmonomethyl zweiwerthig. Die oben angeführten Verbindungen verbinden sich direct mit einem Molecül Chlor, ähnlich wie Phosphortrichlorid sich damit zu Phosphorpentachlorid vereinigt und ähnlich wie dieses zerfallen sie beim Erhitzen, wobei aber Methylchlorid austritt:

$$As(CH_3)_3Cl_2 = As(CH_3)_2Cl + CH_3Cl$$
$$As(CH_3)_2Cl, Cl_2 = AsCH_3Cl_2 + CH_3Cl.$$

Man kann so vom Trimethylarsin leicht zu Arsendimethyl und Arsenmonomethyl übergehen.

Trimethylarsin, $As(CH_3)_3$, ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 120° siedet; man erhält es durch Erhitzen von Methyljodid mit einer Legirung von Arsen und Natrium. Es verbindet sich direct mit Methyljodid zu Tetramethylarsoniumjodid, aus dem man das stark alkalische Hydroxid leicht erhalten kann. Dem Triäthylphosphin ähnlich verbindet sich das Trimethylarsin direct mit Chlor und Sauerstoff.

Arsendimethyl oder Kakodyl, $\left.\begin{matrix}As(CH_3)_2\\As(CH_3)_2\end{matrix}\right\}$, entsteht durch Erhitzen von Arsendimethylchlorid mit Zinn; es ist eine bei 170° siedende Flüssigkeit, die sich an der Luft von selbst entzündet. Destillirt man Kaliumacetat mit arseniger Säure, so erhält man eine Flüssigkeit, Alkarsin genannt,

welche hauptsächlich aus Kakodyloxyd, $\left.\begin{matrix}As(CH_3)_2\\As(CH_3)_2\end{matrix}\right\}O$, besteht und etwas freies Kakodyl enthält, weshalb sie auch selbstentzündlich ist.

Dieselbe besitzt, wie alle hierher gehörigen flüchtigen Verbindungen, einen durchdringenden, furchtbar widerlichen Geruch und ist äusserst giftig. Bei langsamer Oxydation verwandelt sich das Alkarsin in Kakodylsäure, $\left.\begin{matrix}As(CH_3)_2O\\H\end{matrix}\right\}O$, welche grosse Krystalle bildet, geruchlos und nur wenig giftig ist. Die Kakodylsäure ist in Wasser löslich und bildet krystallisirbare Salze.

Antimonbasen.

Dieselben haben grosse Aehnlichkeit mit den Arsenbasen. Destillirt man Aethyljodid mit einer Legirung von Antimon und Kalium, so erhält man Triäthylstibin, $(C_2H_5)_3Sb$, eine farblose Flüssigkeit, welche bei 158,5° siedet und sich an der Luft von selbst entzündet. Es verbindet sich direct mit Sauerstoff, Schwefel und Chlor.

Wismuthbasen.

Triäthylbismuthin, $(C_2H_5)_3Bi$, entsteht, wenn Jodäthyl auf Wismuthkalium einwirkt. Es ist eine gelbliche Flüssigkeit, welche sich beim Erhitzen unter Explosion zersetzt und sich an der Luft entzündet.

Verbindungen der Alkoholradicale mit Bor und Silicium.

Boräthyl, $(C_2H_5)_3B$, ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 95° siedet, einen stechenden, zu Thränen reizenden Geruch besitzt, sich an der Luft entzündet und mit schön grüner Flamme brennt. Zur Darstellung dieses Körpers mischt man Aethylborat mit Zinkäthyl, wobei Boräthyl und Zinkäthylat entstehen:

$$2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}BO_3 + 3\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn = 2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}B + 3\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\Zn\end{matrix}\right\}O_2.$$

Siliciumäthyl, $(C_2H_5)_4Si$, wird erhalten durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Siliciumchlorid. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche von Salpetersäure nicht angegriffen wird und bei 150⁰ siedet.

Von Chlor wird es unter Salzsäureentwickelung angegriffen und als erstes Chlorsubstitutionsproduct erhält man das einfachgechlorte Siliciumäthyl, $SiC_8H_{19}Cl$, eine bei 185⁰ siedende Flüssigkeit, welche sich wie das Chlorid eines einatomigen Radicals verhält, indem es, mit Kaliumacetat erhitzt, einen Aether der Essigsäure giebt, welcher, mit weingeistiger Aetzkalilösung gekocht, sich in einen alkoholartigen Körper verwandelt. Hiernach muss man das Siliciumäthyl als Nonylwasserstoff oder Nonan betrachten, in welchem 1 Atom Kohlenstoff durch Silicium ersetzt ist, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

				Siedepunkt
Nonan . . .	C_9H_{20}	Siliciumäthyl . .	SiC_8H_{20} . .	150⁰
Nonylchlorid	$C_9H_{19}Cl$	Silicononylchlorid	$SiC_8H_{19}Cl$	185⁰
Nonylacetat	$\left.\begin{matrix}C_9H_{19}\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$	Silicononylacetat	$\left.\begin{matrix}SiC_8H_{19}\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$	211⁰
Nonylalkohol	$\left.\begin{matrix}C_9H_{19}\\H\end{matrix}\right\}O$	Silicononylalkohol	$\left.\begin{matrix}SiC_8H_{19}\\H\end{matrix}\right\}O$	190⁰

Der Silicononylalkohol ist eine farblose, nach Campher riechende Flüssigkeit.

Metallverbindungen der Alkoholradicale.

Zinkäthyl, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn$. Dieser wichtige Körper bildet sich, wenn Zink mit Jodäthyl erhitzt wird, wobei zuerst eine nicht flüchtige, krystallisirte Verbindung entsteht, welche bei stärkerem Erhitzen in Zinkjodid und Zinkäthyl zerfällt:

$$2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}\right\}Zn = \left.\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right\}Zn + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Zn.$$

Das Zinkäthyl ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 118⁰ siedet, sich an der Luft entzündet und mit hellleuchtender Flamme, unter Abscheidung weisser Wolken von Zinkoxyd, ver-

brennt. Tritt Sauerstoff nur allmälig hinzu, so verwandelt es sich in weisses festes Zinkäthylat, $Zn(OC_2H_5)_2$. Wasser zersetzt es rasch, wobei sich Zinkhydroxyd ausscheidet und Aethan entweicht. Wegen seiner leichten Zersetzbarkeit wird das Zinkäthyl vielfach zur Darstellung anderer Aethylverbindungen benutzt; Beispiele hiervon sind im Vorhergehenden schon öfter erwähnt worden.

Natriumäthyl, C_2H_5Na. Natrium wirkt leicht auf Zinkäthyl ein; es scheidet sich Zink ab, und man erhält eine krystallisirte Verbindung von Natriumäthyl und Zinkäthyl; es ist bis jetzt nicht gelungen, das reine Natriumäthyl hieraus abzuscheiden. Mit Kohlendioxyd verbindet sich dasselbe direct zu Natriumpropionat:

$$C_2H_5Na + CO_2 = C_3H_5NaO_2.$$

Kaliumäthyl entsteht auf ganz ähnliche Weise und ist ebenfalls nur in Verbindung mit Zinkäthyl bekannt; ganz dasselbe Verhalten zeigen die Methylverbindungen der Alkalimetalle.

Quecksilbermethyl, $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}Hg$, und Quecksilberäthyl, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}Hg$, sind farblose, schwere, flüchtige Flüssigkeiten, welche giftig sind und sich an der Luft nicht entzünden.

Zinnteträthyl, $(C_2H_5)_4Sn$, entsteht durch Einwirkung von Zinntetrachlorid auf Zinkäthyl. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die schwach ätherisch riecht und bei 181^0 siedet; der Luft ausgesetzt nimmt es keinen Sauerstoff auf; aber es ist leicht entzündlich und brennt mit stark leuchtender Flamme.

Zinndiäthyl, $\left\{\begin{matrix}(C_2H_5)_2Sn\\(C_2H_5)_2Sn\end{matrix}\right\}$, und Zinntriäthyl, $\left\{\begin{matrix}(C_2H_5)_3Sn\\(C_2H_5)_3Sn\end{matrix}\right\}$, bilden sich, wenn man eine Legirung von Natrium und Zinn mit Aethyljodid erwärmt. Die erstere Verbindung ist ein dickes Oel, das beim Erhitzen in Zinn und Zinnteträthyl zerfällt. Mit Sauerstoff verbindet es sich zu dem Oxid $(C_2H_5)_2SnO$, einem weissen Pulver, das mit Säuren krystallisirte Salze bildet. Zinntriäthyl ist eine dünne Flüssigkeit, die mit Sauerstoff ein flüchtiges Oxid $[(C_2H_5)_3Sn]_2O$ bildet, das durchdringend riecht, und durch Salzsäure in Zinntriäthylchlorid, $(C_2H_5)_3SnCl$, verwandelt wird, eine stechend riechende und bei 210^0 siedende

Flüssigkeit, die neben Aethan auch entsteht, wenn man Zinntetráthyl mit rauchender Salzsäure erhitzt.

Bleitetrathyl, $(C_2H_5)_4Pb$, entsteht durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Bleichlorid und bildet eine schwere Flüssigkeit, die bei 200° siedet, nicht an der Luft raucht, aber leicht entzündlich ist. Salzsäure zersetzt es, wobei Aethan entweicht und Bleitriäthylchlorid, $(C_2H_5)_3PbCl$, zurückbleibt, das in langen Nadeln krystallisirt und heftig, senfartig riecht.

Bleitriäthyl, $\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_3Pb\\(C_2H_5)_3Pb\end{matrix}\right\}$, ist eine dünne Flüssigkeit, die sich durch Einwirkung von Aethyljodid auf eine Legirung von Blei und Natrium bildet. An der Luft nimmt es Sauerstoff auf und verwandelt sich in ein weisses, basisches Oxid.

Verbindungen zweiwerthiger Radicale.

Zweiwerthige Alkoholradicale.

Mit den Paraffinen parallel läuft eine Reihe von Kohlenwasserstoffen, welche zwei Atome Wasserstoff weniger enthalten und Olefine genannt werden. In denselben sind zwei Atome Kohlenstoff mit je zwei Verbindungseinheiten aneinander gekettet. Man erhält dieselben aus den Alkoholen der einwerthigen Radicale, indem man diesen durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure oder Zinkchlorid die Elemente des Wassers entzieht:

$$C_2H_6O = C_2H_4 + H_2O.$$

Ferner bilden sich Olefine, wenn man die Verbindungen der Alkoholradicale mit den Elementen der Chlorgruppe mit weingeistiger Kalilauge behandelt:

$$C_6H_{13}Cl = C_6H_{12} + HCl.$$

Olefine entstehen auch neben Paraffinen bei der trocknen Destillation vieler organischer Substanzen und sind daher im Holz- und Steinkohlengas und Theer enthalten.

Die Namen der Olefine werden entweder aus denen der einwerthigen Alkoholradicale durch Anhängung der Silbe „en“

gebildet, wie Aethyl, C_2H_5, Aethylen, C_2H_4, oder indem man die Endsilbe „an" der Paraffine in „en" verwandelt, wie Aethan, C_2H_6, Aethen, C_2H_4.

Die Olefine unterscheiden sich von den Paraffinen dadurch, dass sie durch directe Addition wieder in Verbindungen übergehen, welche die Kohlenstoffatome in einfacher Bindung enthalten; Aethylen verbindet sich mit Jodwasserstoff zu Aethyljodid:

$$C_2H_4 + HJ = C_2H_5J.$$

Die, welche mehr als zwei Atome Kohlenstoff enthalten, liefern bei dieser Reaction entweder secundäre oder tertiäre Verbindungen:

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + HCl = CH_3{-}CHCl{-}CH_3$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH_2 + HJ = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CJ{-}CH_3.$$

Noch leichter verbinden sie sich mit den Elementen der Chlorgruppe, wodurch Verbindungen zweiwerthiger Radicale entstehen; die Olefine sind daher zweiwerthige Radicale im freien Zustande. Auch mit unterchloriger Säure gehen sie Verbindungen ein, wodurch Verbindungen entstehen, welche halb Chlorid und halb Alkohol sind, und Chlorhydrine genannt werden:

$$C_2H_4 + ClOH = C_2H_4\begin{cases} Cl \\ OH \end{cases}$$

Ersetzt man in den Haloidverbindungen das Chlor oder Brom durch Hydroxyl, so erhält man die Alkohole der zweiwerthigen Radicale oder Glycole, wie Aethylenglycol, $C_2H_4\begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$, welche, wie alle mehrwerthigen Alkohole, durch Erhitzen mit Jodwasserstoff in Jodide der einwerthigen Alkoholradicale übergeführt werden; Propylenglycol liefert secundäres Propyljodid:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{matrix} + 3HJ = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CHJ \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + 2H_2O + J_2.$$

Die besser untersuchten Olefine und Glycole sind in folgender Tabelle enthalten:

		Siedepunkt			Siedepunkt
Aethylen	C_2H_4	—	Aethylenglycol	$C_2H_6O_2$	197,5°
Propylen	C_3H_6	—	Propylenglycol	$C_3H_8O_2$	188°
Butylen	C_4H_8	+ 3°	Trimethenglycol	—	216°
Isobutylen	C_4H_8	— 7°	Isobutylenglycol	$C_4H_{10}O_2$	183°
Pentylen	C_5H_{10}	39°	—	—	—
Amylen	C_5H_{10}	30°	Amylenglycol	$C_5H_{12}O_2$	177°
Hexylen	C_6H_{12}	70°	Hexylenglycol	$C_6H_{14}O_2$	207°
Heptylen	C_7H_{14}	100°	—	—	—
Isoheptylen	C_7H_{14}	91°	—	—	—
Octylen	C_8H_{16}	125°	Octylenglycol	$C_8H_{18}O_2$	237°
Diamylen	$C_{10}H_{20}$	160°			
Ceten	$C_{16}H_{32}$	275°			
Ceroten	$C_{27}H_{54}$	—			
Melen	$C_{30}H_{60}$	—			

Das Anfangsglied der Reihe, das Methylen, CH_2, ist unbekannt, aber einige seiner Verbindungen, wie Methylenchlorid, CH_2Cl_2, hat man durch Substitution aus Sumpfgas erhalten.

Wenn man die Siedepunkte der Glycole mit einander vergleicht, so fällt auf, dass dieselben nicht, wie in anderen homologen Reihen, mit dem Moleculargewicht regelmässig zunehmen. Der Grund davon ist, dass sie nicht alle wahre Homologe sind, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Primäre

Aethylenglycol
$CH_2.OH$
|
$CH_2.OH$

Trimethenglycol
$CH_2.OH$
|
CH_2
|
CH_2OH

Primär-secundäre

Propylenglycol
CH_3
|
$CH.OH$
|
CH_2OH

Hexylenglycol
C_4H_9
|
$CH.OH$
|
$CH_2.OH$

Octylenglycol
C_6H_{13}
|
$CH.OH$
|
$CH_2.OH$

	Primär-tertiär	Secundär-tertiär
Isobutylenglycol	$(CH_3)_2$ ‖ C.OH \| CH_2OH	$(CH_3)_2$ ‖ C.OH \| CH.OH \| CH_3

Aethylen, C_2H_4, bildet sich bei der trocknen Destillation der Steinkohlen, des Holzes u. s. w. und ist daher im Leuchtgas neben Propylen und Butylen enthalten. Reines Aethylen erhält man durch gelindes Erhitzen eines Gemisches von 1 Raumtheil Alkohol mit 3 bis 4 Raumtheilen concentrirter Schwefelsäure. Es ist ein farbloses, eigenthümlich riechendes Gas, das sich bei -110^0 zu einer Flüssigkeit verdichtet und mit hellleuchtender Flamme brennt. Concentrirte Schwefelsäure absorbirt es unter Bildung von Aethylschwefelsäure.

Aethylendichlorid, $C_2H_4Cl_2$, entsteht beim Vermischen gleicher Raumtheile von Aethylen und Chlor; es ist eine farblose, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit, die bei 83,5 siedet. Erwärmt man es mit einer weingeistigen Aetzkalilösung, so tritt Salzsäure aus und es bildet sich Chloräthylen oder Vinylchlorid, C_2H_3Cl. Wirkt ein Ueberschuss von Chlor auf Aethylendichlorid ein, so entstehen Substitutionsproducte, deren letztes Glied Hexachloräthan, C_2Cl_6, ist (s. S. 325).

Aethylendibromid, $C_2H_4Br_2$, ist eine dem Chlorid ähnliche Flüssigkeit, welche bei $131,5^0$ siedet.

Aethylendijodid, $C_2H_4J_2$. Aethylen und Jod verbinden sich nur im Sonnenlichte oder beim Erwärmen zu Aethylendijodid, welches in weissen Nadeln krystallisirt.

Aethylenalkohol oder Aethylenglycol, $C_2H_4(OH)_2$. Silberacetat wirkt auf mit Eisessig gemischtes Aethylendijodid heftig ein und es entsteht Aethylendiacetat, $C_2H_4\begin{cases}OC_2H_3O\\OC_2H_3O.\end{cases}$ Mit Aetzkali oder Aetzbaryt erhitzt zerfällt dieser Aether in Glycol und ein Acetat des Metalls. Einfacher erhält man ihn, wenn man das Dibromid mit einer Lösung von Kaliumcarbonat erhitzt:

$$C_2H_4\begin{cases}Br\\Br\end{cases} + CO\begin{cases}OK\\OK\end{cases} + O\begin{cases}H\\H\end{cases} = C_2H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + 2KBr + CO_2.$$

Aethylenglycol ist eine dicke, farblose, mit Wasser mischbare Flüssigkeit, die süss schmeckt und bei 197,5° siedet. Natrium wirkt darauf unter Entwickelung von Wasserstoff ein, wobei Natriumäthylenat, $C_2H_4\begin{cases}OH\\ONa\end{cases}$, und Dinatriumäthylenat, $C_2H_4\begin{cases}ONa\\ONa\end{cases}$, entstehen. Erhitzt man diese Verbindungen mit Aethyljodid, so bilden sich die entsprechenden Aethyläther $C_2H_4\begin{cases}OH\\OC_2H_5\end{cases}$ und $C_2H_4\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$.

Aethylenchlorhydrat, $C_2H_4\begin{cases}Cl\\OH\end{cases}$, entsteht nicht nur durch directe Vereinigung von Aethylen mit unterchloriger Säure, sondern auch, wenn man Glycol mit Salzsäure erhitzt:

$$C_2H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + HCl = C_2H_4\begin{cases}Cl\\OH\end{cases} + H_2O.$$

Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 128° siedet und in wässeriger Lösung von Natriumamalgam zu Aethylalkohol reducirt wird. Erhitzt man Glycol oder sein Chlorhydrin mit Phosphorpentachlorid, so bildet sich Aethylendichlorid:

$$C_2H_4\begin{cases}Cl\\OH\end{cases} + PCl_5 = C_2H_4\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases} + POCl_3 + HCl.$$

Wie man sieht, verhält sich das Glycol dem Aethylalkohol völlig analog, unterscheidet sich aber dadurch von demselben, dass es als Verbindung eines zweiwerthigen Radicals, zwei Chloride, zwei Aether derselben Säure u. s. w. bildet.

So kennen wir zwei Acetate:

Glycolmonacetat	Glycoldiacetat
$C_2H_4\begin{cases}OC_2H_3O\\OH\end{cases}$	$C_2H_4\begin{cases}OC_2H_3O\\OC_2H_3O\end{cases}$

und zwei Aethyläther:

Monäthylglycol	Diäthylglycol
$C_2H_4\begin{cases}OC_2H_5\\OH\end{cases}$	$C_2H_4\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}$

Aethylenoxid, C_2H_4O. Aetzkali wirkt heftig auf Aethylenchlorhydrin ein, es entzieht demselben die Elemente der Salzsäure und bildet Aethylenoxid:

$$C_2H_4\begin{cases}Cl\\OH\end{cases} + KOH = KCl + H_2O + C_2H_4O.$$

Dasselbe ist eine farblose, bei 13,5° siedende Flüssigkeit, welche sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischt. Diese Verbindung ist stark basisch und verbindet sich direct mit Säuren zu einem Glycoläther, z. B.:

$$C_2H_4O + HCl = C_2H_4\begin{cases}Cl\\OH\end{cases}$$

$$C_2H_4O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O = C_2H_4\begin{cases}OC_2H_3O\\OH\end{cases}$$

Aus den Lösungen vieler Metallsalze fällt es Hydroxide, z. B.:

$$2C_2H_4O + CuCl_2 + 2H_2O = 2C_2H_4\begin{cases}Cl\\OH\end{cases} + Cu(OH)_2.$$

Ferner verbindet es sich leicht mit Wasser zu Aethylenglycol und mit Glycol selbst zu Polyäthylenglycolen:

$$C_2H_4O + H_2O = C_2H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} \text{ Aethylenglycol}$$

$$C_2H_4O + C_2H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} = \begin{matrix}C_2H_4\\ \\C_2H_4\end{matrix}\begin{cases}OH\\O\\OH\end{cases} \text{ Diäthylenglycol}$$

$$C_2H_4O + \begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}\begin{cases}OH\\O\\OH\end{cases} = \begin{matrix}C_2H_4\\ \\C_2H_4\\ \\C_2H_4\end{matrix}\begin{cases}OH\\O\\ \\O\\OH\end{cases} \text{ Triäthylenglycol}$$

Mit freiwerdendem Wasserstoff vereinigt es sich zu Aethylalkohol und mit Ammoniak und Aminen bildet es eine Reihe von Verbindungen, die kräftige Basen sind.

Cholin, $C_2H_4\begin{cases}OH\\N(CH_3)_3OH\end{cases}$. Diese Base, welche in der Galle, im Gehirn und Eidotter und auch im Pflanzenreiche vorkommt, ist ein Zersetzungsproduct sehr complicirter Verbindungen. Künstlich erhält man Cholin, wenn man eine concentrirte wässerige Lösung von Trimethylamin mit Aethylenoxid erhitzt. Es bildet zerfliessliche Krystalle, ist stark alkalisch und bildet gut krystallisirende Salze. Durch Oxydation geht es in Oxycholin, $C_2H_2O\begin{cases}OH\\N(CH_3)_3OH\end{cases}$, über, eine Base, welche man auch durch Einwirkung von Trimethylamin auf

Chloressigsäure erhält und die sich fertig gebildet in den Runkelrüben vorfindet.

Die Verbindungen des Aethylens mit den Elementen der Stickstoffgruppe sind sehr zahlreich; indem es zwei Atome Wasserstoff in zwei Molecülen Ammoniak oder eines Amins ersetzt, erhält man den Aethylverbindungen entsprechende primäre, secundäre und tertiäre Amine und Ammoniumbasen. Auch Phosphor- und Arsenbasen des Aethylens sind bekannt.

Aethylidenverbindungen. Acetaldehyd ist isomer mit Aethylenoxid und kann betrachtet werden als das Oxid des Radicals Aethyliden, welches im freien Zustande nicht bekannt ist.

Aethylidendichlorid, $C_2H_4Cl_2$, oder Dichloräthan entsteht sowohl durch Einwirkung von Chlor auf Aethan, als auch durch Destillation von Aldehyd mit Phosphorpentachlorid. Es siedet bei 58⁰.

Acetal, $C_2H_4(OC_2H_5)_2$, entsteht als Nebenproduct bei der Darstellung des Aldehyds aus Weingeist, sowie durch Erhitzen von Aethylidenbromid mit Natriumäthylat. Es ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 104⁰ siedet, während der isomere Aethylendiäthyläther bei 123,5⁰ kocht.

Die Isomerie der Aethylen- und Aethylidenverbindungen erklärt sich aus den folgenden Formeln:

$$\text{Aethylenoxid}\ \left.\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\right>O \qquad \begin{matrix}\text{Aldehyd oder}\\\text{Aethylidenoxid}\end{matrix}\ \begin{matrix}CH_3\\|\\CHO\end{matrix}$$

$$\text{Aethylendichlorid}\ \begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CH_2Cl\end{matrix} \qquad \text{Aethylidendichlorid}\ \begin{matrix}CH_3\\|\\CHCl_2\end{matrix}$$

$$\text{Aethylendiäthyläther}\ \begin{matrix}CH_2.OC_2H_5\\|\\CH_2.OC_2H_5\end{matrix} \qquad \begin{matrix}\text{Acetal oder}\\\text{Aethyliden-}\\\text{diäthyläther}\end{matrix}\ \begin{matrix}CH_3\\|\\CH\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}\right.\end{matrix}$$

Milchsäurereihe, $C_nH_{2n}O_3$.

Durch gemässigte Oxydation werden in den Glycolen zwei Atome Wasserstoff durch Sauerstoff ersetzt und man erhält eine Reihe einbasischer Säuren:

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{array} + O_2 = \begin{array}{l} \text{Glycolsäure} \\ CH_2.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + H_2O$$

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{array} + O_2 = \begin{array}{l} \text{Milchsäure} \\ CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{array} + H_2O$$

Aus der Constitution dieser Säuren geht hervor, dass sie sich einerseits wie Alkohole und andererseits wie fette Säuren verhalten. Sie stehen in naher Beziehung zu den letzteren und die entsprechenden Glieder der beiden Reihen lassen sich leicht in einander überführen.

Kocht man Kaliummonochloracetat mit Kalilauge, so entsteht Kaliumglycolat:

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CO.OK \end{array} + KOH = \begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CO.OK \end{array} + KCl.$$

Erhitzt man Glycolsäure mit Bromwasserstoff, so entsteht wieder Monobromessigsäure, gerade wie Aethylalkohol durch Bromwasserstoff in Aethylbromid verwandelt wird.

Wenn Phosphorchlorid auf Milchsäure einwirkt, so werden die beiden Hydroxyle durch Chlor ersetzt, und das so erhaltene Lactylchlorid zerfällt mit Wasser in Salzsäure und Chlorpropionsäure; das Lactylchlorid verhält sich also halb wie das Chlorid eines Alkohols, halb wie ein Säurechlorid:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ COCl \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CO.OH \end{array} + HCl.$$

Da diese Säuren zugleich einbasische Säuren und einwerthige Alkohole sind, so bilden sie verschiedene Arten von Aethern u. s. w. Erhitzt man Milchsäure mit Alkohol, so erhält man das neutrale *Aethyllactat*, indem Aethyl den Wasserstoff im Carboxyl ersetzt; Natrium wirkt darauf genau wie auf Alkohol ein und ersetzt den Wasserstoff des Alkoholhydroxyls. Behandelt man diese Natriumverbindung mit Aethyljodid, so entsteht *Diäthyllactat*, eine neutrale Flüssigkeit,

die mit Kalilauge behandelt, das Kaliumsalz der Aethylmilchsäure liefert. Säuren scheiden aus diesem Salz die Aethylmilchsäure ab, welche sich von dem isomeren, neutralen Aethyllactat dadurch unterscheidet, dass sie eine kräftige Säure ist:

$$\text{Aethyllactat}\ \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} \qquad \text{Aethylmilchsäure}\ \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.OC_2H_5 \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

$$\text{Diäthyllactat}\ \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH.OC_2H_5 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array}$$

Glycolsäure oder Oxyessigsäure, $C_2H_4O_3$, bildet farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle und wird nicht nur durch die schon erwähnten Reactionen erhalten, sondern auch, wenn man Alkohol mit Salpetersäure oxydirt. Fertig gebildet kommt sie in den unreifen Weintrauben und in den Blättern des wilden Weins vor.

Glycocoll oder Amidoessigsäure, $C_2H_5NO_2$ (Leimzucker). Wird Leim mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so erhält man daraus eine süss schmeckende Substanz, den sogenannten Leimzucker; dieselbe Verbindung entsteht, wenn Monochloressigsäure mit Ammoniak erhitzt wird:

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CO.OH \end{array} + NH_3 = \begin{array}{l} CH_2.NH_2 \\ | \\ CO.OH \end{array} + HCl.$$

Das Glycocoll ist eine schwache Säure, verbindet sich aber auch als Aminbase mit Säuren, und findet sich in der Galle und im Harn der Pflanzenfresser.

Milchsäure oder Oxypropionsäure, $C_3H_6O_3$, kommt im Magensaft und Opium vor und bildet sich leicht durch eine eigenthümliche Art von Gährung aus Zucker und ist daher in der sauren Milch, im Sauerkraut, in der Gerberlohe und in gegohrenem Runkelrübensafte enthalten. Künstlich ist sie dargestellt worden durch Oxydation von Propylenglycol, sowie Einwirkung von Alkalien auf Chlorpropionsäure. Synthetisch

hat man sie erhalten durch Einwirkung von Salzsäure auf Aldehyd und Blausäure:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COH \end{matrix} + HCN + HCl + 2H_2O = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + NH_4Cl.$$

Die Milchsäure ist eine farblose dicke Flüssigkeit, die stark, aber angenehm sauer schmeckt und nicht ohne Zersetzung flüchtig ist.

Zinklactat, $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$, ist ein sehr charakteristisches Salz der Milchsäure; es ist in kaltem Wasser ziemlich schwierig löslich und bildet vierseitige, glänzende Prismen. Ferrolactat, $(C_3H_5O_3)_2Fe + 3H_2O$, wird als Arzneimittel benutzt und durch Einwirkung von sauren Molken auf Eisenfeile erhalten. Es ist wenig in Wasser löslich und bildet krystallinische Krusten.

Paramilchsäure kommt in verschiedenen thierischen Flüssigkeiten, namentlich aber in der des Fleisches vor; sie hat die grösste Aehnlichkeit mit der gewöhnlichen Milchsäure, von der sie sich hauptsächlich dadurch unterscheidet, dass sie optisch activ ist. Neben dieser Säure enthält die Fleischflüssigkeit noch in kleinerer Menge eine andere isomere Säure, welche Aethylenmilchsäure genannt wird, weil man sie synthetisch erhalten hat durch Erhitzen von Aethylenchlorhydrin mit Kaliumcyanid, wobei das Nitril der Säure entsteht, das mit Kalilauge gekocht die Säure liefert. Die Aethylenmilchsäure ist daher eine einbasische Säure und ein primärer Alkohol, während die gewöhnliche Milchsäure, die man synthetisch aus Aldehyd oder Aethylidenoxid erhält, als Aethylidenmilchsäure zugleich ein secundärer Alkohol ist:

$$\begin{matrix} \text{Milchsäure} & & \text{Aethylenmilchsäure} \\ CH_3 & & CH_2.OH \\ | & & | \\ CH.OH & & CH_2 \\ | & & | \\ CO.OH & & CO.OH \end{matrix}$$

Leucin, $\begin{array}{l}C_5H_{10}.NH_2\\|\\CO.OH\end{array}$, oder Amidocapronsäure findet sich im Hirn, der Lunge, Leber u. s. w. und tritt bei gewissen Krankheiten in grösserer Menge im Organismus auf; es bildet sich auch bei dem Faulen von Eiweissstoffen und ist daher in altem Käse enthalten (Käseoxid). Es krystallisirt in kleinen fettigen Schuppen und ist in Wasser löslich. Salpetrige Säure führt es in Leucinsäure über:

$$C_5H_{10}\begin{cases}NH_2\\CO.OH\end{cases} + HNO_2 = C_5H_{10}\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases} + N_2 + H_2O.$$

Fälle von Isomerie kommen bei den Säuren dieser Gruppe häufig vor; so kennt man z. B. drei Butyllactin- oder Oxybuttersäuren; α-Oxybuttersäure bildet sich, wenn man Brombuttersäure mit Wasser und Silberoxid kocht, und β-Oxybuttersäure erhält man durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser auf Acetessigäther, $CH_3.CO.CH_2.CO.OC_2H_5$ (s. S. 332), und Oxyisobuttersäure bildet sich durch Oxydation des Isobutylglycols. Diese Säuren haben daher die folgende Constitution:

α-Oxybuttersäure	β-Oxybuttersäure
$C_2H_5—CH(OH)—CO_2H$	$CH_3—CH(OH)—CH_2—CO.OH$

Oxyisobuttersäure

$$(CH_3)_2—COH—CO_2H$$

Oxyisobuttersäure entsteht auch durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Aceton, eine Reaction, die der Bildung der Milchsäure aus Aldehyd entspricht. Säuren dieser Reihe werden auch synthetisch erhalten, indem man einen Aether der Oxalsäure, $\begin{array}{l}CO.OH\\|\\CO.OH\end{array}$, mit Zink und einem Alkoholjodid behandelt, wodurch ein Sauerstoffatom der einen Carboxylgruppe durch zwei Alkoholradicale ersetzt wird; Methyljodid giebt bei dieser Reaction Oxyisobuttersäure, und Aethyljodid die der Leucinsäure isomere Diäthyloxalsäure:

$$(C_2H_5)_2—C(OH)—CO_2H.$$

Oxalsäurereihe.

Oxalsäure	$C_2H_2O_4$
Malonsäure	$C_3H_4O_4$
Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$
Brenzweinsäure	$C_5H_8O_4$
Adipinsäure	$C_6H_{10}O_4$
Pimelinsäure	$C_7H_{12}O_4$
Suberinsäure	$C_8H_{14}O_4$
Azelaïnsäure	$C_9H_{16}O_4$
Sebacinsäure	$C_{10}H_{18}O_4$
Brassylsäure	$C_{11}H_{20}O_4$
Rocellsäure	$C_{17}H_{32}O_4$

Diese Säuren enthalten die Carboxylgruppe zweimal und sind daher zweibasisch; sie entstehen bei der Oxydation der fetten Säuren. Kocht man z. B. Buttersäure mit Salpetersäure, so erhält man Bernsteinsäure:

$$C_4H_8O_2 + O_3 = C_4H_6O_4 + H_2O.$$

Synthetisch erhält man diese Säuren, wenn man das Monobrom- oder Jodsubstitutionsproduct einer fetten Säure mit pulverförmigem Silber erhitzt:

$$2\,C_2H_4J.CO_2H + Ag_2 = C_4H_8\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases} + 2\,AgJ.$$

Mit Ausnahme der Oxalsäure lassen sich alle anderen Glieder der Reihe auffassen als Verbindungen der Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe mit 2 Carboxylen, und hiermit stehen die Bildungsweisen und Zersetzungen dieser Körper in vollständigem Einklang. Erhitzt man Aethylendibromid mit Kaliumcyanid, so erhält man das Nitril der Bernsteinsäure, das mit Kalilauge erhitzt letztere Säure liefert:

$$C_2H_4\begin{cases}CN\\CN\end{cases} + 4\,H_2O = C_2H_4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + 2\,NH_3.$$

Zersetzt man das Kaliumsalz der Bernsteinsäure durch den galvanischen Strom, so zerfällt die Säure in Aethylen, Kohlendioxid und Wasserstoff:

$$C_2H_4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} = C_2H_4 + 2\,CO_2 + H_2.$$

Mit Aetzbaryt erhitzt zerfallen diese Säuren in Kohlendioxid

und einen Kohlenwasserstoff der Reihe C_nH_{2n+2}. So giebt Suberinsäure unter diesen Umständen Hexan:

$$C_6H_{12}\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} = C_6H_{14} + 2\,CO_2.$$

Da in diesen Säuren die Gruppe Carboxyl zweimal vorkommt, so kann keine derselben weniger als 2 Atome Kohlenstoff enthalten und das unterste Glied, die Oxalsäure, ist Dicarboxyl,

$$\begin{array}{l}CO.OH\\|\\CO.OH\end{array}.$$

Oxalsäure, $C_2H_2O_4$. Die Oxalsäure findet sich im Pflanzenreiche sehr verbreitet und kommt gewöhnlich als Kalium oder Calciumsalz vor. Synthetisch erhält man sie bei Einwirkung von Kohlendioxid auf Natrium, das zum Siedepunkt des Quecksilbers erhitzt ist:

$$2\,CO_2 + 2\,Na = C_2O_4Na_2,$$

sowie auch beim Erhitzen von Natriumformiat:

$$\begin{array}{l}HCO.ONa\\HCO.ONa\end{array} = H_2 + \begin{array}{l}CO.ONa\\|\\CO.ONa\end{array}$$

Sie bildet sich ferner bei der Oxydation vieler Körper; reine Oxalsäure erhält man am besten durch Erhitzen von Rohrzucker mit Salpetersäure, und früher wurde sie auf diese Weise im Grossen dargestellt; gegenwärtig aber erhält man sie fabrikmässig durch Erhitzen von Sägespänen mit einem Gemische von Aetzkali und Aetznatron. Das rohe Natriumoxalat wird sodann in das unlösliche Calciumoxalat verwandelt und dasselbe mit Schwefelsäure zersetzt, wodurch man Gyps und eine wässerige Oxalsäurelösung erhält, aus welcher man durch Eindampfen die Säure in wasserhaltigen Krystallen, $C_2H_2O_4 + 2H_2O$, die dem monoklinischen Systeme angehören, erhält. Bei 100° oder im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, verliert sie das Krystallwasser, und zerfällt in ein weisses Pulver. Erhitzt man Oxalsäure auf 160°, so sublimirt ein kleiner Theil; die grössere Menge aber zerfällt in Kohlenoxid, Kohlendioxid, Wasser und Ameisensäure. Mit Schwefelsäure erhitzt zersetzt sie sich in Wasser und gleiche Raumtheile Kohlenoxid und Kohlendioxid. Die sauren und normalen Salze der Alkalimetalle sind in Wasser löslich und krystallisiren gut; die Oxalate der anderen Metalle sind meist in Wasser unlöslich. Die Kaliumsalze sind:

$C_2K_2O_4 + H_2O$ Normales Kaliumoxalat
$C_2KHO_4 + H_2O$ Saures Kaliumoxalat
$C_2KHO_4 + C_2H_2O_4 + 2H_2O$ Kaliumquadroxalat (vierfachsaures oxalsaures Kali).

Das Calciumoxalat zeichnet sich durch seine grosse Unlöslichkeit aus, und man benutzt es daher für die quantitative Bestimmung von Calcium.

Methyloxalat, $(CH_3)_2C_2O_4$, erhält man, wenn man Holzgeist mit wasserfreier Oxalsäure erhitzt. Dieser Aether bildet grosse tafelförmige Krystalle, welche bei 51° schmelzen und bei 162° sieden. Mit Wasser erhitzt zerfällt er in Oxalsäure und Methylalkohol. Man benutzt ihn, um reinen Methylalkohol aus rohem Holzgeist darzustellen.

Auf dieselbe Weise erhält man aus Weingeist das Aethyloxalat, eine bei 186° siedende Flüssigkeit; zugleich entsteht dabei Aethyloxalsäure, $C_2O_2\begin{cases}OH\\OC_2H_5\end{cases}$, eine ziemlich unbeständige, einbasische Säure, welche eine Reihe von ebenfalls unbeständigen Salzen bildet.

Amide der Oxalsäure. Erhitzt man das normale Ammoniumoxalat, so verliert es zwei Molecüle Wasser und verwandelt sich in Oxamid, $C_2O_2\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$, ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver; mit Phosphorpentoxid erhitzt verliert es wieder 2 Molecüle Wasser, und es entsteht Cyangas oder Oxalonitril, welches durch Aufnahme von 2 Molecülen Wasser wieder leicht in Oxalsäure übergeht, indem die Cyangruppe nach der schon erwähnten allgemeinen Reaction in die Carboxylgruppe sich verwandelt:

$$C_2O_2\begin{cases}ONH_4\\ONH_4\end{cases} = C_2O_2\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + 2H_2O$$

$$C_2O_2\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} = C_2N_2 + 2H_2O$$

$$C_2N_2 + 4H_2O = C_2O_2\begin{cases}ONH_4\\ONH_4\end{cases}$$

Saures Ammoniumoxalat, $C_2O_2\begin{cases}OH\\ONH_4\end{cases}$, giebt beim Erhitzen ein Molecül Wasser ab und verwandelt sich in die einbasische Oxaminsäure:

$$C_2O_2\begin{cases}OH\\ONH_4\end{cases} = C_2O_2\begin{cases}OH\\NH_2\end{cases} + H_2O.$$

Malonsäure, $C_3H_4O_4$. Erhitzt man den Aethyläther der Monochloressigsäure mit Kaliumcyanid, so erhält man den Cyanessigsäureäther, und das Kaliumsalz der Cyanessigsäure giebt, mit Kalilauge gekocht, Kaliummalonat und Ammoniak:

Kaliumcyanacetat Kaliummalonat

$$CH_2\begin{cases}CN\\CO.OK\end{cases} + KOH + H_2O = CH_2\begin{cases}CO.OK\\CO.OK\end{cases} + NH_3.$$

Malonsäure bildet sich ferner, wenn Aepfelsäure mit Salpetersäure oxydirt wird.

Bernsteinsäure, $C_4H_6O_4$. Die Bernsteinsäure findet sich im Bernstein, in einigen Harzen, im Wermuth und in kleiner Menge im thierischen Organismus; sie bildet sich ferner bei der geistigen Gährung des Zuckers und der Oxydation verschiedener Fette mit Salpetersäure.

Ihre Bildung aus Aethylencyanid wurde schon oben erwähnt. Die Bernsteinsäure krystallisirt in wasserhellen Säulen; sie schmilzt bei 180° und kommt bei 235° ins Kochen, wobei der Dampf in Bernsteinsäureanhydrid, $C_4H_4O_3$, und Wasser zerfällt. Mit Phosphorpentachlorid erhitzt giebt sie Succinylchlorid, $C_4H_4O_2Cl_2$, eine an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche sich mit Wasser zu Bernsteinsäure und Salzsäure umsetzt. Die neutralen Aether der Bernsteinsäure sind denen der Oxalsäure ähnlich. Mit Brom erhitzt giebt die Bernsteinsäure Monobrombernsteinsäure, $C_4H_5BrO_4$, und Dibrombernsteinsäure, $C_4H_4Br_2O_4$.

Succinamid, $C_2H_4\begin{cases}CO.NH_2\\CO.NH_2\end{cases}$, entsteht, wenn Ammoniak auf Bernsteinsäure-Aethyläther einwirkt; es ist eine feste, in weissen Nadeln krystallisirende Substanz, welche beim Erhitzen in Ammoniak und Succinimid, $C_2H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}\!\!>NH$, zerfällt; der Wasserstoff in dieser Verbindung kann durch Silber ersetzt werden; kocht man diese Silberverbindung mit verdünntem Ammoniak, so verwandelt sie sich unter Aufnahme von Wasser in das Silbersalz der einbasischen Succinaminsäure, $C_2H_4\begin{cases}CO.OH\\CO.NH_2\end{cases}$.

Isobernsteinsäure. Behandelt man die gewöhnliche Milchsäure mit Phosphorpentachlorid, so entsteht Lactylchlorid, $C_3H_4OCl_2$, das mit Wasser in Salzsäure und Chlorpropionsäure

zerfällt, welche letztere, mit Kaliumcyanid erhitzt, Cyanpropionsäure oder ein Nitril der Isobernsteinsäure liefert. Die Isobernsteinsäure schmilzt schon bei 130° und unterscheidet sich in ihren Reactionen scharf von der Bernsteinsäure.

Sie leitet sich vom Aethyliden auf dieselbe Weise ab, wie die Bernsteinsäure vom Aethylen:

Cyanpropionsäure	Isobernsteinsäure
CH_3	CH_3
\|	\|
$CH—CN$	$CH—CO.OH$
\|	\|
$CO.OH$	$CO.OH$

Die kohlenstoffreicheren Säuren dieser Reihe sind alle feste schön krystallisirende Körper, welche bei der Oxydation verschiedener Fette mit Salpetersäure entstehen. Die Suberin- oder Korksäure bildet sich ausserdem, wenn Kork oder Papier mit Salpetersäure gekocht wird, und die Sebacinsäure wird neben dem secundären Octylalkohol erhalten, wenn man Ricinusöl mit Aetzkali erhitzt. Die Rocellsäure ist in der *Rocella tinctoria* enthalten, einer Flechte, welche zur Bereitung des Lackmus dient. In ihren chemischen Eigenschaften verhalten sich diese Säuren der Bernsteinsäure sehr ähnlich.

Zu der Bernsteinsäure in inniger Beziehung stehen zwei in dem Pflanzenreich sehr verbreitete Säuren, die Aepfelsäure und die Weinsäure.

Aepfelsäure: $C_4H_6O_5$.

Diese Säure findet sich im Safte der meisten sauren Früchte, und man erhält sie leicht aus unreifen Aepfeln oder Vogelbeeren, wenn man den Saft derselben mit Bleizucker fällt und das Bleisalz durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die Aepfelsäure bildet kleine weisse, nadelförmige Krystalle; sie ist sehr löslich in Wasser und besitzt einen angenehm sauren Geschmack.

Kocht man eine wässerige Lösung der Monobrombernsteinsäure mit Silberoxid, so entsteht Aepfelsäure, indem das Brom durch Hydroxyl ersetzt wird:

Monobrombernsteinsäure Aepfelsäure

$$C_2H_3Br\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + AgOH = C_2H_3(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + AgBr.$$

Erhitzt man Aepfelsäure mit Jodwasserstoff, so verwandelt sie sich wieder in Bernsteinsäure:

$$C_4H_5(OH)O_4 + 2HJ = C_4H_6O_4 + H_2O + J_2.$$

Die Aepfelsäure steht also in einer ähnlichen Beziehung zur Bernsteinsäure wie die Milchsäure zur Propionsäure.

Die Aepfelsäure giebt beim Erhitzen auf 180⁰ ein Molecül Wasser ab und verwandelt sich in zwei isomere Säuren von der Formel $C_4H_4O_4$, die Fumarsäure und die Maleïnsäure. Die Fumarsäure findet sich auch im Safte verschiedener Pflanzen. Beide isomere Säuren verbinden sich, wenn sie in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam zusammengebracht werden, mit Wasserstoff und gehen in Bernsteinsäure über.

Die Isomerie dieser zwei Säuren erklärt sich dadurch, dass in dem Aethylen der Bernsteinsäure zwei Wasserstoffatome an verschiedenen Stellen fehlen. Beide Säuren geben daher durch Aufnahme von Wasserstoff wieder Bernsteinsäure.

Auch mit Brom gehen sie directe Verbindung ein; aus der Fumarsäure entsteht dabei Dibrombernsteinsäure; während die Maleïnsäure die isomere Isodibrombernsteinsäure giebt.

Asparagin, $C_2H_3(NH_2)\begin{cases}CO.NH_2\\CO.OH\end{cases} + H_2O$. Diese Amidoverbindung findet sich in den Spargeln, der Eibischwurzel, dem Süssholz und in den Keimen vieler Pflanzen; sie bildet wasserhelle Krystalle und hat einen kühlenden Geschmack.

Leitet man Stickstofftrioxid in eine wässerige Asparaginlösung, so entsteht Aepfelsäure, und Stickstoff entweicht:

$$C_2H_3(NH_2)\begin{cases}CO.NH_2\\CO.OH\end{cases} + N_2O_3 = C_2H_3(OH)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases} + 2N_2 + H_2O.$$

Weinsäure, $C_4H_6O_6$.

Die Weinsäure ist in der Natur sehr verbreitet und findet sich im freien Zustande und als saures Kaliumsalz (Weinstein) in den Trauben, Tamarinden und den meisten anderen sauren Früchten. Man erhält sie aus dem Weinstein, $C_4H_5KO_6$, wel-

chen man in heissem Wasser löst und Kreide zusetzt, wodurch die Hälfte der Weinsäure als Calciumtartrat gefällt wird; das in Lösung befindliche neutrale Kaliumtartrat wird dann durch Zusatz von Chlorcalciumlösung ebenfalls in Calciumtartrat verwandelt und dieses unlösliche Salz mit Schwefelsäure zersetzt. Die Weinsäure bildet grosse monoklinische Krystalle und ist leicht in Wasser löslich; sie schmilzt bei 180°; stärker erhitzt verliert sie Wasser und zersetzt sich, wobei sie den Geruch von verbranntem Zucker verbreitet. Unter den Zersetzungsproducten finden sich neben anderen Körpern Brenzweinsäure, $C_5H_8O_4$, und Brenztraubensäure, $C_3H_4O_3$:

$$C_4H_6O_6 = C_3H_4O_3 + CO_2 + H_2O$$
$$2\,C_3H_4O_3 = C_5H_8O_4 + CO_2.$$

Die Brenzweinsäure gehört der Oxalsäurereihe an; die Brenztraubensäure verbindet sich mit frei werdendem Wasserstoff zu Milchsäure, zu welcher sie daher in derselben Beziehung steht, wie Aceton zu secundärem Propylalkohol. Erhitzt man Weinsäure mehrere Stunden lang mit Jodwasserstoffsäure, so verwandelt sie sich zuerst in Aepfelsäure und dann in Bernsteinsäure; umgekehrt erhält man Weinsäure, wenn man eine Lösung von Dibrombernsteinsäure mit Silberoxid kocht, wobei das Brom durch Hydroxyl ersetzt wird:

Dibrombernsteinsäure ... Weinsäure

$$C_2H_2Br_2\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right. + Ag_2O + H_2O = C_2H_2(OH)_2\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right. + 2\,AgBr.$$

Die wichtigsten Salze der Weinsäure sind das normale Kaliumtartrat, $\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}C_4H_4O_6$; das in Wasser schwer lösliche saure Kaliumtartrat oder der Weinstein, $\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}C_4H_4O_6$; das Kaliumnatriumtartrat oder Seignettesalz, $\left.\begin{matrix}Na\\K\end{matrix}\right\}C_4H_4O_6 + 4\,H_2O$, welches man durch Auflösen von Weinstein in Sodalösung darstellt, und das in grossen rhombischen Prismen krystallisirt. Kocht man eine Weinsteinlösung mit Antimontrioxid, so wird ein Atom Wasserstoff durch die einwerthige Gruppe SbO ersetzt, und man erhält das unter dem Namen Brechweinstein bekannte Salz, $2\left(\left.\begin{matrix}SbO\\K\end{matrix}\right\}C_4H_4O_6\right) + H_2O$, welches in rhombischen Octoëdern krystallisirt.

Die Weinsäure tritt in mehreren isomeren Modificationen auf, welche sich durch ihre physikalischen Eigenschaften, namentlich in ihrem optischen Verhalten, unterscheiden. Die gewöhnliche Weinsäure lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes rechts ab und wird deshalb Rechtsweinsäure genannt; neben dieser Säure findet sich in gewissen Sorten von Weinstein eine andere Säure, welche nicht auf den polarisirten Lichtstrahl einwirkt und Traubensäure genannt wird; sättigt man dieselbe zur Hälfte mit Ammoniak und zur Hälfte mit Natronlauge, mischt diese zwei Lösungen und lässt krystallisiren, so erhält man zweierlei Krystalle, welche dieselbe Formel $\left.\begin{matrix}Na\\NH_4\end{matrix}\right\} C_4H_4O_6$ haben und isomorph mit Seignettesalz sind; dieselben unterscheiden sich von einander dadurch, dass bei den Einen gewisse kleine Flächen nur auf der rechten, bei den Anderen nur auf der linken Seite auftreten, so dass die einen Krystalle sich genau wie das Spiegelbild der anderen verhalten. Trennt man dieselben von einander und stellt die Säuren daraus dar, so erhält man aus den Einen Rechtsweinsäure, während die Anderen eine ganz ähnliche Säure geben, welche aber das polarisirte Licht links dreht und deshalb Linksweinsäure genannt wird. Aus der gemischten Lösung von Rechts- und Linksweinsäure krystallisirt wieder die optisch unwirksame Traubensäure, welche demnach eine Verbindung der beiden ist. Die aus Dibrombernsteinsäure erhaltene Weinsäure ist ebenfalls optisch unwirksam, lässt sich aber nicht wie die Traubensäure in zwei optisch wirksame Modificationen spalten; erhitzt man sie aber mit etwas Wasser auf 175°, so verwandelt sie sich in Traubensäure.

Citronensäure: $C_6H_8O_7$.

Diese dreibasische Säure kommt im Citronensafte und vielen anderen sauren Früchten vor; sie krystallisirt in grossen wasserhellen, rhombischen Prismen. Beim Erhitzen schmilzt sie und verwandelt sich unter Abgabe von Wasser in die dreibasische Aconitsäure, $C_6H_6O_6$, welche auch in verschiedenen Pflanzen, namentlich Aconitum- und Equisetumarten, vorkommt. Die Aconitsäure geht durch Verlust von

Kohlendioxid leicht in die zweibasische Säure $C_5H_6O_4$ über, von der man drei isomere Modificationen kennt, die Itaconsäure, Citraconsäure und die Mesaconsäure; diese drei Säuren sind ungesättigte Verbindungen, welche sich leicht mit Wasserstoff im Entstehungszustande verbinden und dabei in eine und dieselbe Säure, nämlich Brenzweinsäure, übergehen. Der Grund der Verschiedenheit der drei Säuren ist leicht einzusehen; die Brenzweinsäure enthält den Kohlenwasserstoff, C_3H_6, das Propylen, verbunden mit zweimal der Gruppe Carboxyl, $C_3H_6\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$.

Je nachdem nun 2 Atome Wasserstoff im Propylen an verschiedenen Stellen fehlen, entstehen die obigen drei isomeren Säuren, welche sich durch ihren Schmelzpunkt, verschiedene Löslichkeit in Wasser u. s. w. von einander unterscheiden.

Auch mit Brom vereinigen sich diese drei Säuren direct und geben drei isomere gebromte Säuren; sie verhalten sich also der Fumarsäure und Maleïnsäure ganz ähnlich.

Die Citronensäure bildet drei Reihen von Salzen und Aethern. Ersetzt ein Alkoholradical ein Atom Wasserstoff, so entsteht eine zweibasische und, wenn zwei Atome ersetzt werden, eine einbasische Säure.

Die Citrate der Alkalimetalle sind in Wasser löslich; Calciumcitrat ist in kaltem Wasser etwas löslich, in kochendem fast unlöslich; übersättigt man daher eine Lösung von Citronensäure mit Kalkwasser, so bleibt die Flüssigkeit in der Kälte klar, beim Kochen aber trübt sie sich und der entstandene Niederschlag löst sich beim Erkalten wieder zum grössten Theil auf.

Harnsäure und verwandte Körper.

Harnsäure, $C_5H_4N_4O_3$. Diese Säure findet sich in kleiner Menge im Harn der Säugethiere; in grösserer Menge ist sie in manchen Harnsteinen und den Excrementen der Vögel und Schlangen enthalten. Das beste Material zur Darstellung ist der Guano, den man mit Natronlauge auskocht; aus dieser Lö-

sung fällt man die Harnsäure durch Salzsäure aus. Die Harnsäure ist ein weisses krystallinisches Pulver, das nur wenig in Wasser löslich ist. Die Harnsäure ist zweibasisch; ihre Salze sind alle sehr schwer löslich; am löslichsten ist die Lithiumverbindung. Mit oxidirenden Substanzen behandelt giebt die Harnsäure eine grosse Reihe interessanter Zersetzungsproducte, welche zum grössten Theil aus zusammengesetzten Harnstoffen bestehen. Mit kalter Salpetersäure zusammengebracht, zerfällt die Harnsäure in Harnstoff und Alloxan oder Mesoxalylharnstoff:

$$C_5H_4N_4O_3 + H_2O + O = CO\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases} + CO{<}\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}{>}C_3O_3.$$

Bei weiterer Oxidation zerfällt das Alloxan in Kohlendioxid und Oxalylharnstoff oder Parabansäure:

$$CO{<}\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}{>}C_3O_3 + O = CO{<}\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}{>}C_2O_2 + CO_2.$$

Verdampft man Harnsäure mit Salpetersäure vorsichtig zur Trockne, so bleibt ein röthlicher Rückstand, der, mit Ammoniak befeuchtet, schön purpurroth wird. Diese Verbindung ist das Ammoniaksalz der Purpursäure und wurde früher als Farbe unter dem Namen Murexid im Grossen dargestellt. Das Murexid bildet metallglänzende grüne Krystalle, welche die Zusammensetzung $C_8H_4(NH_4)N_5O_6$ haben und mit Wasser eine prachtvoll purpurfarbene Lösung geben, welche auf Zusatz von Kalilauge schön blau wird.

Kreatin, $C_4H_9N_3O_2 + H_2O$, ist im Muskelfleisch und Harn in kleiner Menge enthalten und entsteht wie Harnstoff und Harnsäure durch Oxydation der stickstoffhaltigen Gewebe. Es ist ziemlich löslich in Wasser und bildet wasserhelle Krystalle. Mit Säuren geht es Verbindungen ein. Mit Barytwasser gekocht zerfällt es in Harnstoff und Sarkosin:

$$C_4H_9N_3O_2 + H_2O = CH_4N_2O + C_3H_7NO_2.$$

Das Sarkosin kann synthetisch dargestellt werden durch Einwirkung von Methylamin auf Monochloressigsäure; es ist daher Glycocoll, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch Methyl ersetzt ist:

$$\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CO.OH\end{matrix} + N(CH_3)H_2 = \begin{matrix}CH_2.N(CH_3)H\\|\\CO.OH\end{matrix} + HCl.$$

Erhitzt man Sarkosin mit einer weingeistigen Lösung von Cyanamid, so bildet sich wieder Kreatin:

$$C_2H_3O_2N\begin{cases}CH_3\\H\end{cases} + NC.NH_2 = C_2H_3O_2N\begin{cases}CH_3\\C(NH)NH_2.\end{cases}$$

Kreatinin, $C_4H_7N_3O$. Diese starke Base entsteht durch Austritt von Wasser aus Kreatin und ist im Harn enthalten. Das Kreatinin krystallisirt in farblosen Säulen, ist ziemlich leicht in Wasser löslich; die Lösung reagirt stark alkalisch. Mit Säuren verbindet es sich zu wohlkrystallisirten Salzen.

Theobromin, $C_7H_8N_4O_2$. Diese schwache Base ist in den Cacaobohnen enthalten und ist ein weisses, krystallinisches Pulver, das bitterlich schmeckt. Löst man es in Ammoniak und setzt Silbernitrat hinzu, so entsteht ein Niederschlag von Theobrominsilber, $C_7H_7AgN_4O_2$, das, mit Methyljodid erhitzt, sich in Methyltheobromin oder Caffeïn verwandelt.

Caffeïn oder Theïn, $C_7H_7(CH_3)N_4O_2$, findet sich in den Samen und Blättern des Kaffeestrauches, im Thee, im Paraguaythee, in der Guarana (einer cacaoähnlichen Masse, die aus den Früchten von *Paullinia sorbilis* bereitet wird) und den Kolanüssen. Es krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, ist in Wasser schwer löslich und bildet krystallisirte Salze, die von Wasser unter Abspaltung der Säure theilweise zersetzt werden. Kocht man es längere Zeit mit Barytwasser, so zerfällt es unter Aufnahme von Wasser in Kohlendioxid, Ameisensäure, Ammoniak, Methylamin und Sarkosin:

$$C_8H_{10}N_4O_2 + 6H_2O = 2CO_2 + CH_2O_2 + NH_3 + 2CH_5N + C_3H_7NO_2.$$

Behandelt man seine wässerige Lösung mit Chlor, so wird es zu Dimethylalloxan und Monomethylharnstoff oxydirt und ersteres geht durch weitere Oxidation in Cholestrophan oder Dimethylparabansäure über, woraus hervorgeht, dass Caffeïn in naher Beziehung zur Harnsäure steht.

Verbindungen der dreiwerthigen Radicale C_nH_{2n-1}.

Von den hierher gehörigen Alkoholen ist das Glycerin, $C_3H_5(OH)_3$, oder der Propenylalkohol nur genauer unter-

sucht; schon die Formel dieser Verbindung zeigt, dass die Zahl der Verbindungen, welche sich aus einem dreiwerthigen Alkohol ableiten, viel grösser ist, als die, welche von den Alkoholen der vorhergehenden Classen abstammen.

Die Beziehung zwischen ein-, zwei- und dreiwerthigen Alkoholen ist eine sehr einfache, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Propan	Propylalkohol	Propylenalkohol	Propenylalkohol
C_3H_8	$C_3H_7.OH$	$C_3H_6(OH)_2$	$C_3H_5(OH)_3$

Glycerin oder Propenylalkohol, $C_3H_5(OH)_3$. Die meisten Fette und Oele sind Gemische verschiedener Aether dieses Alkohols; so ist das Stearin, das den Hauptbestandtheil des Hammeltalges bildet, Glyceryltristearat oder Tristearin, d. h. Glycerin, in welchem die 3 Atome Wasserstoff des Hydroxyls durch das Radical der Stearinsäure ersetzt sind. In kleiner Menge bildet sich das Glycerin bei der geistigen Gährung und findet sich daher im Wein. Das Glycerin wird als Nebenproduct bei der Verseifung der Fette erhalten. Die Fette werden mit Kalilauge oder Natronlauge gekocht, und wie das Aethylacetat bei Einwirkung von Alkalien Alkohol und ein Acetat giebt, so entstehen aus den Fetten Glycerin und fettsaure Salze der Alkalimetalle oder Seifen. Man trennt die gebildete Seife von der wässerigen Glycerinlösung durch Zusatz von Kochsalz, da Seife in Salzlösung unlöslich ist. Reiner erhält man das Glycerin durch Kochen von Olivenöl und anderen Fetten mit Bleioxid und Wasser; es bildet sich unlösliche Bleiseife (Bleipflaster) und eine Lösung von Glycerin, durch welche man Schwefelwasserstoff leitet, um alles Blei niederzuschlagen. Die wässerige Glycerinlösung wird durch Eindampfen concentrirt. Eine andere Methode, um fette Säuren und Glycerin zu trennen, besteht darin, dass man die Fette mit überhitztem Wasserdampf behandelt; dieses Verfahren, welches zur Darstellung der Stearinsäure angewendet wird, liefert ein sehr reines Glycerin. Der Vorgang bei dieser Zersetzung ist, dass das Fett durch Wasseraufnahme in den Alkohol und die Säure zerfällt:

Tristearin

$$C_3H_5O_3(C_{18}H_{35}O)_3 + 3H_2O = C_3H_5(OH)_3 + 3C_{18}H_{36}O_2.$$

Das reine Glycerin ist eine dicke, farblose Flüssigkeit, welche das specifische Gewicht 1,28 hat; es schmeckt angenehm

süss (Oelzucker) und löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Es kocht bei 290°; bei starker Kälte erstarrt es gewöhnlich als amorphe Masse, manchmal aber auch in harten glänzenden Krystallen. Mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure erhitzt verwandelt sich das Glycerin in Isopropyljodid.

Propenylnitrat oder Nitroglycerin, $C_3H_5(NO_3)_3$. Diesen Aether erhält man durch Einwirkung eines kalten Gemisches von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure auf Glycerin. Das Trinitrin ist ein blassgelbes Oel, welches sich beim Erhitzen oder durch den Schlag unter heftiger Explosion zersetzt und im Grossen dargestellt wird; mit feinvertheilter Kieselerde (Infusorienerde) gemischt, bildet es das als Dynamit bekannte Sprengmittel.

Chlorhydrine. Das Glycerin bildet drei Chloride; man erhält dieselben durch Erhitzen von Glycerin mit Salzsäure oder durch Einwirkung von Phosphorchlorid:

$$\text{Glycerin } C_3H_5\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} \quad \text{Chlorhydrin } C_3H_5\begin{cases}Cl\\OH\\OH\end{cases} \quad \text{Dichlorhydrin } C_3H_5\begin{cases}Cl\\Cl\\OH\end{cases}$$

$$\text{Trichlorhydrin oder Propenylchlorid } C_3H_5\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases}$$

Glycerinphosphorsäure, $C_3H_5\begin{cases}(OH)_2\\OPO(OH)_2\end{cases}$. Diese zweibasische Aethersäure entsteht durch Vermischen von Glycerin mit Phosphorpentoxid; die freie Säure ist nur in wässeriger Lösung bekannt; die Salze sind beständig und krystallisiren gut.

Glycerinäther der fetten Säuren. Durch Einwirkung von concentrirter Essigsäure auf Glycerin erhält man drei Aether:

$$\text{Monacetin } C_3H_5\begin{cases}(OH)_2\\O.C_2H_3O\end{cases} \quad \text{Diacetin } C_3H_5\begin{cases}OH\\(O.C_2H_3O)_2\end{cases}$$

$$\text{Triacetin } C_3H_5(O.C_2H_3O)_3$$

Diese Acetine sind dicke ölige Flüssigkeiten, welche bei hoher Temperatur sich ohne Zersetzung verflüchtigen. Das Oel aus dem Samen des Spindelbaums (*Evonymus europaeus*) enthält Triacetin.

Die Thier- und Pflanzenfette bestehen zum grössten Theil aus Glycerinäthern der Palmitin-, Stearin- und Oelsäure;

in denselben sind drei Wasserstoffatome durch Säureradicale ersetzt. Durch Erhitzen dieser Säuren mit Glycerin erhält man die den Acetinen entsprechenden Aether, z. B.:

$$\text{Monostearin } C_3H_5\begin{cases}(OH)_2\\ O.C_{18}H_{35}O\end{cases}, \quad \text{Distearin } C_3H_5\begin{cases}OH\\ (O.C_{18}H_{35}O)_2\end{cases},$$
$$\text{Tristearin } C_3H_5(O.C_{18}H_{35}O)_3.$$

Das Tristearin bildet den Hauptbestandtheil des Ochsen- und Hammeltalges; man erhält es daraus, indem man ihn mehrmals mit Aether behandelt und die rückständige Masse aus Aether umkrystallisirt. Das Stearin krystallisirt in weissen glänzenden Blättchen, ist nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol und Aether, aber leicht in heissem Aether löslich.

Glycerinäther der Alkoholradicale. Die Aethyläther erhält mau durch Einwirkung von Kaliumäthylat auf die drei Chlorhydrine als farblose, schwach ätherisch riechende Flüssigkeiten:

$$\text{Aethylin } C_3H_5\begin{cases}(OH)_2\\ O.C_2H_5\end{cases}, \quad \text{Diäthylin } C_3H_5\begin{cases}OH\\ (O.C_2H_5)_2\end{cases},$$
$$\text{Triäthylin } C_3H_5(O.C_2H_5)_3.$$

Lecithin, $C_{42}H_{84}NPO_9$, findet sich im Gehirn, den Nerven, den Blutkörperchen und im Eigelb. Es ist ein undeutlich krystallinischer, wachsähnlicher Körper und eine sehr unbeständige Verbindung, die sich zugleich wie eine Säure und Base verhält. Kocht man es mit einer Säure, so zerfällt es in Cholin (s. S. 357), Glycerinphosphorsäure und fette Säuren (Palmitinsäure und Oelsäure). Das Lecithin ist daher ein Abkömmling der Glycerinphosphorsäure und hat folgende Constitution:

$$C_3H_5\begin{cases}O.PO\begin{cases}OH\\ O\,C_2H_4(CH_3)_3N.OH.\end{cases}\\ O.C_{16}H_{31}O\\ O.C_{18}H_{33}O\end{cases}$$

Glycerinsäure, $C_3H_6O_4$. Diese einbasische Säure wird aus Glycerin erhalten, wenn man dasselbe durch verdünnte Salpetersäure oxidirt; sie bildet einen dicken stark sauren Syrup; sie entsteht aus dem Glycerin, indem in demselben 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom Sauerstoff ersetzt werden. Beim Erhitzen verwandelt sie sich unter Abgabe von Wasser in Brenztraubensäure, $C_3H_4O_4$ (s. S. 369).

Aehnlich wie das Glycerin durch Jodwasserstoff in Isopropyljodid verwandelt wird, bildet sich durch dieselbe Behandlung aus der Glycerinsäure Jodpropionsäure:

$$C_2H_3(OH)_2CO \cdot OH + 3HJ = C_2H_4J.CO.OH + 2H_2O + J_2.$$

Verbindungen der einwerthigen Radicale C_nH_{2n-1}.

Die dreiwerthigen Radicale können auch als einwerthige in Verbindungen auftreten und bilden dann ungesättigte Verbindungen, welche sich direct mit Wasserstoff oder Brom vereinigen. Die am besten untersuchten sind die, welche dasselbe Radical, C_3H_5, wie die Glycerinverbindungen enthalten; man bezeichnet das einwerthige Radical C_3H_5 mit dem Namen Allyl. Die Allylverbindungen haben sehr grosse Aehnlichkeit mit den Aethylverbindungen.

Allylverbindungen.

Erhitzt man Glycerin mit Jodphosphor, P_2J_4, so tritt eine stürmische Reaction ein, und es destillirt Allyljodid, C_3H_5J, über:

$$2C_3H_8O_3 + P_2J_4 = 2C_3H_5J + 2H_3PO_3 + J_2.$$

Das Allyljodid ist eine farblose, schwere, senfartig riechende Flüssigkeit, aus der man durch Einwirkung von Silbersalzen die verschiedenen Säureäther leicht erhalten kann, aus welchen sich dann der Allylalkohol abscheiden lässt.

Allylalkohol, $C_3H_5.OH$, erhält man durch Einwirkung von trocknem Ammoniak auf Allyloxalat, wobei Oxamid entsteht.

Allylalkohol entsteht auch in reichlicher Menge, wenn man Glycerin mit Oxalsäure auf 190° erhitzt; bei dieser Reaction bildet sich zuerst Monoformin, welches dann bei erhöhter Temperatur in Allylalkohol, Wasser und Kohlendioxid zerfällt:

$$C_3H_5\begin{cases}(OH)_2\\O.COH\end{cases} = C_3H_5.OH + H_2O + CO_2.$$

Dieser Alkohol ist eine farblose Flüssigkeit, die einen scharfen Geruch besitzt. Natrium löst sich darin unter Wasserstoffentwickelung zu Natriumallylat, $C_3H_5.ONa$, welches mit Aethyljodid den Allyläthyläther giebt, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$.

Allylsulfid, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}S$, bildet den Hauptbestandtheil des Knoblauchöls, welches durch Destillation aus Knoblauch erhalten wird; man kann diese Verbindung leicht künstlich darstellen, indem man Allyljodid auf eine Lösung von Kaliumsulfid in Weingeist einwirken lässt. Das Allylsulfid siedet bei 140^0.

Allylthiocarbimid, $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\CS\end{matrix}\right\}N$, bildet den Hauptbestandtheil des ätherischen Senföls und wird künstlich dargestellt, indem man Allyljodid mit Silberthiocyanat zusammenbringt. Es siedet bei 148^0, riecht scharf, die Augen zu Thränen reizend und zieht auf der Haut Blasen.

Acroleïn, C_3H_4O, ist das Aldehyd des Allylalkohols und entsteht daraus, wenn demselben durch oxydirende Körper 2 Atome Wasserstoff entzogen werden; dieselbe Verbindung entsteht durch Austritt von Wasser aus Glycerin:

$$C_3H_8O_3 - 2H_2O = C_3H_4O$$

und ist die Ursache des heftigen zu Thränen reizenden Geruchs, der beim Erhitzen von Fetten und Oelen auftritt.

Das Acroleïn ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 52,4^0 siedet, und deren Dampf die Schleimhäute der Nase und der Augen furchtbar heftig angreift. Bringt man es in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam zusammen, so nimmt es Wasserstoff auf und verwandelt sich in Allylalkohol.

Acrylsäure, $C_3H_4O_2$, entsteht, wenn man Silberoxid zu einer wässerigen Acroleïnlösung setzt:

$$C_3H_4O + Ag_2O = C_3H_4O_2 + Ag_2.$$

Sie ist der Propionsäure ähnlich und wird durch Wasserstoff im Entstehungszustande in diese Säure übergeführt.

Die Acrylsäure ist das Anfangsglied einer Reihe von Säuren, deren entsprechende Alkohole mit Ausnahme des Allylalkohols noch unbekannt sind. Verschiedene derselben kommen in der Natur vor und andere hat man künstlich dargestellt.

Crotonsäure, $C_4H_6O_2$, krystallisirt in grossen farblosen Tafeln, welche bei 72° schmelzen. Man erhält sie durch Destillation von β-Oxybuttersäure, sowie aus ihrem Nitril, C_3H_5CN, welches in kleiner Menge im Senföl enthalten ist und sich beim Erhitzen von Allyljodid mit Kaliumcyanid bildet; es ist eine lauchartig riechende Flüssigkeit, die bei 118° siedet.

Erhitzt man Acetaldehyd mit einer Lösung von Zinkchlorid, so erhält man **Crotonaldehyd**, C_4H_6O:

$$\begin{matrix} CH(H_2) \\ | \\ CHO \end{matrix} + \begin{matrix} CH(O) \\ | \\ CH_3 \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} CH{=}CH \\ | \quad\quad | \\ CHO \quad CH_3 \end{matrix}.$$

Es ist eine bei 104° siedende Flüssigkeit, welche sehr stechend riecht und sich leicht zu Crotonsäure oxydirt. Freiwerdender Wasserstoff verbindet sich mit Crotonsäure zu Buttersäure und beim Schmelzen mit Aetzkali wird sie in zwei Molecüle Essigsäure zerlegt:

$$C_4H_6O_2 + 2KOH = 2C_2H_3KO_2 + H_2.$$

Alle andere Säuren dieser Reihen verhalten sich ähnlich, indem die Kohlenstoffkette da gesprengt wird, wo zwei Atome mit je zwei Verbindungseinheiten an einander gekettet sind.

Angelicasäure, $C_5H_8O_2$, kommt zusammen mit Valeriansäure in der Angelicawurzel und anderen Umbelliferen vor; das Römisch-Kamillenöl enthält die Isobutyl- und Amyläther dieser Säuren. Angelicasäure bildet grosse Krystalle, schmilzt bei 45°, siedet bei 191° und riecht aromatisch. Sie verbindet sich mit Wasserstoff zu Valeriansäure und wird durch Aetzkali in Essigsäure und Propionsäure zerlegt.

Die isomere **Tiglinsäure** ist im Crotonöl enthalten, schmilzt bei 64° und siedet bei 201°; sie steht zu Angelicasäure in derselben Beziehung, wie die active Valeriansäure zur inactiven.

Die höheren Glieder dieser Säuren sind als Glycerinäther in verschiedenen Oelen und Fetten enthalten.

Oelsäure oder Elaïnsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, ist die wichtigste derselben und findet sich im Olivenöl, Mandelöl, Schweinefett, Gänseschmalz u. s. w. und wird als Nebenproduct bei der Fabrikation von Stearinkerzen erhalten. Sie ist eine ölige Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu Krystallen erstarrt, die bei 14° schmelzen. Aetzkali zersetzt sie in

Essigsäure und Palmitinsäure. Durch Stickstofftrioxid wird sie in die isomere Elaïdinsäure umgewandelt, welche erst bei 45⁰ schmilzt und sich von der Oelsäure weiter dadurch unterscheidet, dass sie unzersetzt flüchtig und viel weniger leicht oxydirbar als die letztere ist. Ihr Glycerinäther oder Trioleïn verhält sich gegen Stickstofftrioxid ebenso, weshalb Olivenöl erstarrt, wenn man dieses Gas einleitet.

An diese Säuren schliesst sich die noch wenig untersuchte Leinölsäure, $C_{16}H_{28}O_2$, welche in den trocknenden Oelen enthalten ist, sowie die Ricinusölsäure an, welche beim Erhitzen mit Aetznatron in Sebacinsäure und secundären Octylalkohol zerfällt:

$$C_{18}H_{34}O_3 + 2NaOH = C_{10}H_{16}O_4Na_2 + C_8H_{18}O + H_2.$$

Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_n H_{2n-2}$.

Dieselben, welche zu den soeben betrachteten, einwerthigen Verbindungen in derselben Beziehung stehen, wie die Olefine zu den Fettkörpern, lassen sich aus den letzteren Kohlenwasserstoffen leicht erhalten, indem man ihre Chloride oder Bromide mit weingeistigem Aetzkali erhitzt, wobei die folgenden Reactionen stattfinden:

$$C_2H_4Br_2 + KOH = C_2H_3Br + KBr + H_2O$$
$$C_2H_3Br + KOH = C_2H_2 + KBr + H_2O.$$

Aus Aethen, $CH_2{=}CH_2$, erhält man so Aethin oder Acetylen, $CH{\equiv}CH$, und Propen, $CH_3-CH{=}CH_2$, liefert Methyläthin oder Propoin, $CH_3-C{\equiv}CH$. Dieselben Kohlenwasserstoffe lassen sich auch aus den Aldehyden und Acetonen, welche die Gruppe CH_3-CO enthalten, darstellen, indem man durch Einwirkung von Phosphorchlorid den Sauerstoff durch Chlor ersetzt und das Product wie oben behandelt:

$$CH_3-CH_2-CHCl_2 + 2KOH = CH_3-C{\equiv}CH + 2KCl + 2H_2O$$
$$CH_3-CCl_2-CH_3 + 2KOH = CH_3-C{\equiv}CH + 2KCl + 2H_2O.$$

Diese Kohlenwasserstoffe sowie ihre Homologen sind daher als Acetylen aufzufassen, in welchem ein Atom Wasserstoff durch Alkoholradicale ersetzt ist. Dieselben haben die eigenthümliche Eigenschaft, dass sich der mit der Gruppe $C \equiv C$ verbundene Wasserstoff leicht durch gewisse Metalle ersetzen lässt.

Eine zweite Reihe von Kohlenwasserstoffen hat man aus Acetonen dargestellt, welche nicht die Gruppe $CH_3 - CO$ enthalten, wie Dipropylketon, $CO(C_3H_5)_2$, welches den Kohlenwasserstoff, $C_2H_5 - CH = C = CH - C_2H_5$, liefert; derselbe sowie andere von ähnlicher Constitution enthalten keinen durch Metalle ersetzbaren Wasserstoff.

Alle Kohlenwasserstoffe dieser Gruppe sind vierwerthige Radicale; mit Chlor oder Brom bilden sie zunächst Dichloride oder Dibromide, welche dann noch einmal ein Molecül aufnehmen können und gesättigte Verbindungen bilden oder solche, welche die Kohlenstoffatome in derselben Bildungsweise enthalten, wie die Paraffine.

Acetylen oder Aethin, C_2H_2, ist der einzige Kohlenwasserstoff, welcher durch die directe Vereinigung seiner Elemente sich bildet; man erhält ihn, wenn man den elektrischen Flammenbogen zwischen zwei Kohlenspitzen erzeugt in einem Gefässe, durch welches reiner Wasserstoff strömt. Acetylen tritt auch immer auf, wenn kohlen- und wasserstoffhaltige Körper unvollständig verbrennen; man erhält es ausserdem, wenn man Alkohol oder Aetherdampf durch eine glühende Röhre leitet; im Leuchtgas ist es in kleiner Menge enthalten; seine Bildung aus Aethylen wurde oben erwähnt.

Das Acetylen ist ein farbloses Gas, welches eigenthümlich durchdringend riecht und mit stark leuchtender und russender Flamme verbrennt. Leitet man Acetylen durch eine Lösung von Cuprochlorid in Ammoniak, so bildet sich ein rother Niederschlag von $C_2H_2Cu_2O$, und in der ammoniakalischen Lösung eines Silbersalzes entsteht ein weisser Niederschlag von $C_2H_2Ag_2O$. Diese Körper explodiren beim Erhitzen oder durch Schlag und Säuren entwickeln daraus reines Acetylen:

$$C_2H_2Cu_2O + 2HCl = C_2H_2 + Cu_2Cl_2 + H_2O.$$

Bringt man die Kupferverbindung mit Zink und wässerigem Ammoniak zusammen, so verbindet sich der durch die Einwirkung von Zink auf Ammoniak freiwerdende Wasserstoff mit dem Acetylen, und es entweicht Aethylen.

Leitet man Acetylen über geschmolzenes Kalium, so entweicht Wasserstoff, an dessen Stelle das Metall tritt, und es entstehen die Verbindungen C_2HK und C_2K_2. Beide Körper sind schwarze Pulver, welche sich mit Wasser heftig zu Acetylen und Aetzkali umsetzen:

$$C_2HK + H_2O = C_2H_2 + KHO.$$

Eine ähnliche Calciumverbindung, C_2Ca, erhält man, wenn man eine Legirung von Zink und Calcium mit Kohle heftig erhitzt; dieselbe zersetzt sich ebenfalls mit Wasser unter Bildung von Calciumhydroxid und Acetylen.

Allylen oder Propin, C_3H_4, ist ein Gas, welches in einer ammoniakalischen Silberlösung einen weissen Niederschlag von C_3H_3Ag erzeugt. Derselbe ist wie die entsprechende grünlich gelbe Kupferverbindung sehr explosiv. Erhitzt man sein Dibromid mit einer alkoholischen Kalilösung, so erhält man Aethylpropinyläther:

$$C_3H_4Br_2 + 2KOH + C_2H_5.OH = \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_3H_3 \end{matrix}\right\} O + 2KBr + 2H_2O.$$

Es ist eine bei 80⁰ siedende, bewegliche Flüssigkeit. Der entsprechende Propinylalkohol, $C_3H_3.OH$, bildet sich bei der Einwirkung von Aetzkali auf Monobromallylalkohol, $C_3H_4Br.OH$, als angenehm riechende, bei 115⁰ siedende Flüssigkeit. Beide Verbindungen geben mit ammoniakalischen Silber- oder Cuprolösungen den obigen ähnliche explosive Niederschläge.

Isopropin hat man aus Dichlorhydrin, $CH_2Cl—CH.OH—CH_2Cl$ (s. S. 375), erhalten, indem man demselben Chlor und Wasser entzog. Es ist ein Gas, welches keine Niederschläge in den obigen Lösungen erzeugt.

Die höheren Glieder dieser Reihe sind durchdringend riechende Flüssigkeiten, deren Siedepunkt mit dem Moleculargewicht steigt. Dieselben sind noch nicht in die entsprechenden vierwerthigen Alkohole übergeführt worden; man kennt aber einen solchen, welcher in der Natur vorkommt:

Erythrit, $C_4H_6(OH)_4$, findet sich in verschiedenen Tangen und Flechten und krystallisirt in quadratischen Prismen. Er ist leicht in Wasser löslich und schmeckt süss; durch Einwirkung von kalter, concentrirter Salpetersäure erhält

man den Salpetersäureäther dieses Alkohols, $C_4H_6(NO_3)_4$, der grosse, weisse Krystalle bildet, die beim Daraufschlagen mit dem Hammer heftig explodiren. Mit concentrirter Jodwasserstoffsäure wird der Erythrit in secundäres Butyljodid verwandelt (s. S. 338):

$$C_4H_6(OH)_4 + 7JH = C_4H_9J + 4H_2O + 3J_2.$$

Verbindungen sechswerthiger Radicale.

Mannit, $C_6H_8(OH)_6$, findet sich in verschiedenen Pflanzen, namentlich verschiedenen Fraxinusarten, deren ausgeschwitzter Saft unter dem Namen Manna im Handel vorkommt; man erhält daraus die reine Verbindung durch Ausziehen mit Weingeist und Umkrystallisiren als weisse Nadeln, die süss schmecken und sich in Wasser und Weingeist lösen. Künstlich erhält man Mannit, wenn man Traubenzucker in wässeriger Lösung mit Natriumamalgam zusammenbringt:

$$C_6H_{12}O_6 + H_2 = C_6H_{14}O_6.$$

Durch gemässigte Oxydation kann man umgekehrt dem Mannit wieder 2 Atome Wasserstoff entziehen und ihn in gährungsfähigen Zucker verwandeln; dieselbe Veränderung erleidet er unter dem Einfluss gewisser Fermente. Durch Platinschwarz wird Mannit in wässeriger Lösung zu Mannitsäure, $C_6H_{12}O_7$, oxydirt.

Mannylnitrat (Nitromannit), $C_6H_8(NO_3)_6$, entsteht, wenn man Mannit mit einem Gemische von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure zusammenbringt. Derselbe bildet kleine glänzende Nadeln, ist unlöslich in Wasser, löst sich aber in Weingeist und Aether; beim Erhitzen zersetzt er sich unter schwacher Verpuffung, beim Daraufschlagen mit dem Hammer explodirt er heftig.

Concentrirte Jodwasserstoffsäure wirkt auf Mannit in ähnlicher Weise ein, wie auf Glycerin und Erythrit, und es entsteht secundäres Hexyljodid:

$$C_6H_{14}O_6 + 11HJ = C_6H_{13}J + 6H_2O + 5J_2.$$

Mit Wasser und Silberoxid behandelt entsteht daraus der secundäre Hexylalkohol oder Methylbutylcarbinol, $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_4H_9\end{matrix}\right\}CH.OH$, eine bei 137° siedende Flüssigkeit, welche bei der Oxydation zuerst Methylbutylketon, $\left.\begin{matrix}CH_3\\C_4H_9\end{matrix}\right\}CO$, liefert, welches bei weiterer Oxydation in Buttersäure und Essigsäure zerfällt.

Dulcit, $C_6H_{14}O_6$, findet sich in einer Art Manna von Madagascar und verschiedenen bei uns wachsenden Pflanzen, wie *Melampyrum nemorosum* u. s. w. Er ist schwerer löslich in Wasser als Mannit und daher weniger süss. Jodwasserstoff wirkt darauf wie auf Mannit ein; von dem er sich aber durch seine Oxydationsproducte unterscheidet (s. S. 388).

Kohlenhydrate.

Unter diesem Namen fasst man eine Gruppe von Verbindungen zusammen, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen und in welchen die beiden letzteren Elemente in demselben Verhältniss enthalten sind, wie im Wasser. Die Körper, welche in diese Gruppe gehören, sind sehr allgemein im Pflanzenreiche verbreitet und bilden sehr wichtige Bestandtheile der Nahrungsmittel für Menschen und Thiere.

Ihre chemischen Beziehungen sind noch wenig erforscht; doch zeigen die meisten derselben das Verhalten mehrwerthiger Alkohole. Man theilt dieselben in drei Gruppen:

Erste Gruppe $C_{12}H_{22}O_{11}$	Zweite Gruppe $C_6H_{12}O_6$	Dritte Gruppe $C_6H_{10}O_5$
+ Rohrzucker oder Saccharose	+ Traubenzucker oder Dextrose	+ Stärkemehl
+ Milchzucker oder Lactose	— Fruchtzucker oder Levulose	+ Glycogen
+ { Melitose, Melezitose, Mycose, Maltose }	+ Galactose	+ Dextrin
	— Sorbin	— Inulin
	Inosit	Gummiarten
		Cellulose
		Tunicin

Die meisten dieser Verbindungen zeigen ein eigenthümliches Verhalten gegen das polarisirte Licht, welche Eigenschaft als wichtiges Unterscheidungszeichen der einzelnen Körper dient. Wie Weinsäure und einige andere Substanzen besitzen sie die Eigenschaft, die Ebene des polarisirten Lichtstrahls entweder rechts oder links zu drehen; so ist der Traubenzucker rechtsdrehend, der Fruchtzucker linksdrehend. Man bezeichnet die rechtsdrehenden Körper mit dem Zeichen + und die linksdrehenden mit —.

Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$. Der Rohrzucker findet sich sehr verbreitet im Pflanzenreiche, namentlich im Zuckerrohr, in der Runkelrübe und im Zuckerahorn, in kleineren Mengen im Honig und in vielen Früchten.

Man stellt ihn fast ausschliesslich aus Zuckerrohr und Runkelrüben dar. Der ausgepresste Saft wird mit etwas Kalkmilch versetzt, um freie Säuren zu sättigen, zum Kochen erhitzt und dann rasch, am besten im luftverdünnten Raume, verdunstet. Aus dem so erhaltenen Syrup scheidet sich beim Erkalten der Rohrzucker in bräunlichen Krystallen ab. Aus der Mutterlauge erhält man durch Concentriren eine weitere Krystallisation und zuletzt bleibt die Melasse als dicker, brauner, nicht krystallisirbarer Syrup zurück. Um den Rohzucker zu raffiniren, löst man ihn in Wasser, setzt etwas Kalk zu und entfärbt die Lösung, indem man sie durch eine hohe Schichte von Knochenkohle laufen lässt. Das Filtrat wird in Vacuumpfannen so weit eingedampft, bis sich Krystalle ausscheiden, und dann in Thonformen erkalten lassen, wodurch man den Hutzucker erhält. Um Kandiszucker darzustellen, lässt man eine nicht zu concentrirte Lösung langsam verdunsten.

Der Rohrzucker krystallisirt in monoklinischen Prismen, welche beim Zerschlagen im Dunkeln leuchten. Er löst sich in $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes kalten und in jedem Verhältnisse in siedendem Wasser; in verdünntem Weingeist ist er schwer löslich und in absolutem Alkohol und Aether unlöslich. Bei 160^0 schmilzt der Zucker zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer glasartigen, amorphen Masse (Gerstenzucker) erstarrt, die nach einiger Zeit krystallinisch und undurchsichtig wird. Beim stärkeren Erhitzen entweicht Wasser, und eine braungefärbte Masse, Caramel genannt, bleibt

zurück. Concentrirte Schwefelsäure verkohlt den Zucker rasch unter Entweichen von Schwefeldioxid. Behandelt man Zucker mit einem Gemische der beiden Säuren in der Kälte, so erhält man Nitrosaccharose, $C_{12}H_{18}O_7(NO_3)_4$, welche wie Nitromannit durch Stoss explodirt.

Der Rohrzucker ist nicht direct gährungsfähig, bringt man aber Hefe in die Lösung desselben, so zersetzt er sich unter Aufnahme von Wasser in gleiche Theile Trauben- und Fruchtzucker, welche beide gährungsfähig sind:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = \underset{\text{Dextrose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Levulose}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Dieselbe Veränderung erleidet der Zucker, wenn man ihn mit verdünnter Schwefelsäure kocht. Eine wässerige Lösung von Rohrzucker löst Kalk, Bleioxid und andere Oxide reichlich auf; diese Lösungen haben einen bitteren Geschmack und stark alkalische Reaction.

Maltose entsteht durch Einwirkung von Malzaufguss auf Stärkemehl und krystallisirt aus Weingeist in feinen, sehr hygroskopischen Nadeln.

Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Der Milchzucker kommt in der Milch der Säugethiere vor; man erhält ihn durch Eindampfen von süssen Molken in harten rhombischen Krystallen, welche das Krystallisationswasser bei 140^0 verlieren. Er löst sich in 6 Theilen kalten und 2 Theilen kochenden Wassers, schmeckt nur wenig süss und fühlt sich im Munde sandig an. Durch Hefe wird er nicht direct in Gährung versetzt; bringt man eine Milchzuckerlösung mit einer grösseren Menge von Hefe zusammen, so tritt erst nach längerer Zeit Gährung ein.

Erhitzt man Milchzucker mit verdünnten Säuren, so verwandelt er sich unter Aufnahme von Wasser in Dextrose und Galactose, einen dem Traubenzucker ähnlichen Körper, welcher direct gährungsfähig ist. Eine alkalische Lösung eines Kupfersalzes wird von Milchzucker schon in der Kälte unter Abscheidung von Cuproxid reducirt.

Die Melitose findet sich in einer Art von Manna, welche in Van Diemensland aus Eucalyptusarten ausschwitzt. Die Melezitose oder der Lärchenzucker kommt in einer mannaartigen Substanz vor, welche von *Pinus Larix* abstammt, und die Mycose ist im Mutterkorn enthalten.

Dextrose, $C_6H_{12}O_6$, Traubenzucker oder Stärkezucker. Diese Zuckerart ist in den meisten süssen Früchten und im Honig enthalten, begleitet von Levulose und etwas Rohrzucker; er findet sich ferner in geringer Menge als normaler Bestandtheil fast aller thierischer Flüssigkeiten, wie Blut, Eiweiss, Eigelb und Urin. In grösserer Menge, bis 10 Proc., findet er sich im Urin bei der Harnruhr. Der Traubenzucker bildet eine körnig krystallinische Masse oder kleine nadelförmige Krystalle, welche die Formel $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ haben; beim Erhitzen entweicht das eine Molecül Wasser; er löst sich in seinem gleichen Gewichte Wasser und schmeckt weniger süss als Rohrzucker. Aus alkalischen Kupferlösungen fällt er beim Erhitzen augenblicklich rothes Cuproxid; man benutzt diese Eigenschaft, um die Menge von Dextrose in einer Flüssigkeit nachzuweisen, indem man eine Kupferlösung von bestimmtem Gehalte so lange zusetzt, als noch rothes Oxid ausfällt. Aus Silbersalzen fällt die Dextrose metallisches Silber; ist die Lösung durch Zusatz von Ammoniak alkalisch gemacht, so setzt sich das Silber an den Gefässwänden als spiegelnde Fläche ab. Die Dextrose kann künstlich aus anderen Kohlenhydraten erhalten werden; Rohrzucker wird durch verdünnte Säuren in ein Gemisch gleicher Theile von Dextrose und Levulose verwandelt; kocht man Stärkemehl mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht erst Maltose, welche dann in Dextrose übergeht.

Kommt die Dextrose zusammen mit Levulose vor, wie im Honig, so kann man sie daraus erhalten, indem man die körnige Masse auspresst und den Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt.

Mit freiwerdendem Wasserstoff verbindet sich die Dextrose zu Mannit, und Salpetersäure oxydirt sie zu Zuckersäure, $C_6H_{10}O_8$, welche ebenfalls durch Oxydation des Mannits erhalten

werden kann. Dextrose ist folglich das Aldehyd des Mannits und die zweibasische Zuckersäure steht zu diesem Alkohol in derselben Beziehung, wie Oxalsäure zu Aethylalkohol.

Levulose. Der linksdrehende Fruchtzucker ist nicht krystallisirbar und bildet einen farblosen Syrup, der sich leichter in Wasser und Alkohol löst als der Traubenzucker; er reducirt alkalische Kupferlösungen wie der letztere. Man stellt die Levulose am besten aus mit Säuren behandeltem Rohrzucker dar, dessen Lösung man mit gelöschtem Kalk zusammenreibt und den Brei stark auspresst, um die flüssige Kalkverbindung der Dextrose zu entfernen; den festen trocknen Rückstand, der aus der Kalkverbindung der Levulose besteht, zersetzt man mit Oxalsäure, filtrirt das Calciumoxalat ab und concentrirt die Lösung durch Verdampfen.

Levulose verhält sich gegen freiwerdenden Wasserstoff und Salpetersäure wie Dextrose.

Die Zuckersäure, $C_4H_8O_4(CO_2H)_2$, welche bei der Oxydation der Dextrose und Levulose, sowie des Rohrzuckers und Mannits entsteht, ist eine amorphe, sehr sauer schmeckende Masse, welche durch weitere Einwirkung von Salpetersäure zu Weinsäure und Oxalsäure oxydirt wird.

Galactose hat grosse Aehnlichkeit mit Dextrose, von welcher sie sich nicht nur dadurch unterscheidet, dass sie stärker rechtsdrehend ist, sondern auch dass sie sich mit freiwerdendem Wasserstoff zu Dulcit vereinigt und von Salpetersäure zu Schleimsäure oxydirt wird. Dieselbe ist isomer mit Zuckersäure, aber nur wenig in Wasser löslich, aus dem sie sich in kleinen Krystallen abscheidet.

Dextrin, $C_6H_{10}O_5$ (Stärkegummi). Wenn Stärkemehl auf 150° erhitzt wird, verwandelt es sich in Dextrin. Feuchtet man die Stärke mit verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure an, so findet diese Umwandlung schon bei 110° statt. Setzt man zu warmem Stärkekleister einen wässerigen Malzaufguss und erwärmt längere Zeit auf 60 bis 70°, so wird die Masse dünnflüssig, indem die Stärke sich in ein Gemisch von Dextrin

und Dextrose verwandelt. Das Dextrin bildet eine farblose oder gelbliche, gummiartige Masse, welche sich leicht in Wasser löst, aber in Weingeist unlöslich ist. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, nimmt es Wasser auf und verwandelt sich in Dextrose. Es wird im Grossen dargestellt und statt des arabischen Gummis verwendet.

Gummi, $C_6H_{10}O_5$. Unter dem Namen Gummi fasst man eine Anzahl Körper zusammen, welche im Pflanzenreiche sehr verbreitet sind; dieselben sind amorph, in Wasser mehr oder weniger löslich, unlöslich in Weingeist und werden durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in gährungsfähigen Zucker verwandelt.

Das arabische Gummi kommt von verschiedenen Arten von Acacia und besteht aus Calcium- und Kaliumverbindungen des Arabins. Man erhält letzteres als weisse amorphe Masse, wenn man zu einer Lösung des arabischen Gummis Salzsäure setzt und dann mit Alkohol fällt. Das Kirschgummi hat ähnliche Eigenschaften, ist aber nur zum Theil in Wasser löslich. Gummi-Traganth ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser quillt es zu einem Schleim auf.

Inulin ist in den Wurzeln vieler Pflanzen enthalten; es bildet den Uebergang von Gummi zu Stärke, in kaltem Wasser ist es wenig löslich und quillt nur auf; in kochendem Wasser löst es sich leicht; mit verdünnten Säuren gekocht, wird es in Levulose verwandelt.

Glycogen oder thierisches Stärkemehl ist ein weisses amorphes Pulver, welches in der Leber enthalten ist; es ist in kaltem Wasser löslich und wird von verdünnten Säuren in Dextrose übergeführt.

Stärkemehl, $C_6H_{10}O_5$. Diese im Pflanzenreiche ganz allgemein verbreitete Substanz bildet ein weisses Pulver, welches unter dem Mikroskop aus kleinen, runden oder länglichen Körnchen bestehend erscheint (Figuren 70 und 71), die eine organisirte Structur haben. Die Grösse und Gestalt dieser Körner ist bei den verschiedenen Stärkemehlarten sehr verschieden.

Die Stärkekörner sind in kaltem Wasser, in Alkohol und Aether unlöslich; erhitzt man aber Stärkemehl mit Wasser

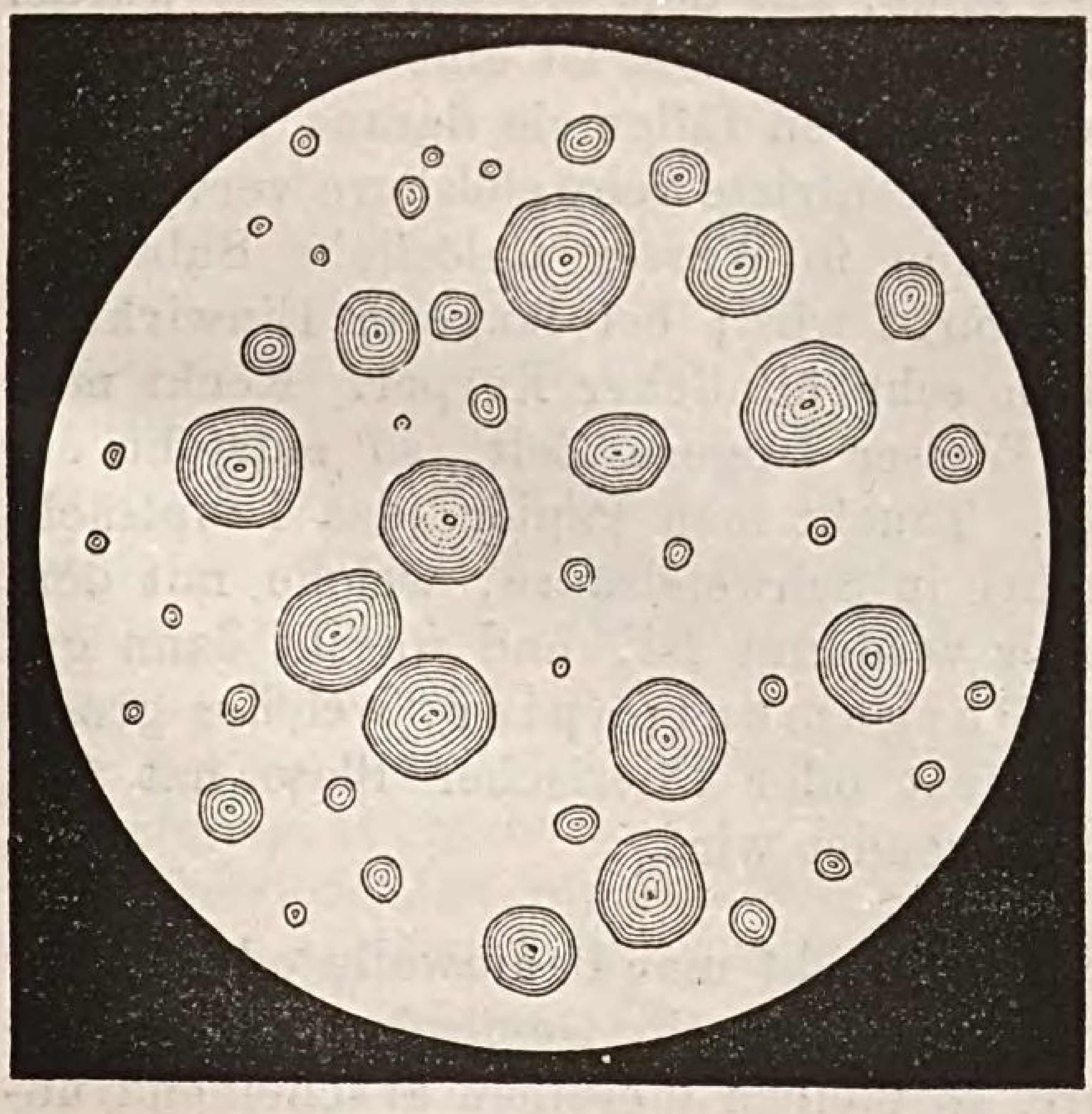
auf 70 bis 72⁰, so schwillt es auf, indem die Körper platzen, und es bildet sich eine dicke schleimige Masse von Stärkekleister. Kocht man den Kleister längere Zeit mit einer grösseren Menge Wasser, so werden die einzelnen Theilchen der Stärke so fein zertheilt, dass sie durch das Filter gehen; durch fortgesetztes Kochen werden sie vollkommen löslich, und die Flüssigkeit wird klar. Aus dieser Lösung fällt Alkohol ein weisses, amorphes, in Wasser lösliches Pulver (lösliches Stärkemehl). Wird Stärke auf 160⁰ erhitzt, so wird sie in Dextrin verwandelt. Das unlösliche wie das lösliche Stärkemehl bilden mit Jod eine tief blau gefärbte Verbindung; kocht man diese Jodstärke mit Wasser, so verschwindet die blaue Farbe, erscheint aber beim Erkalten wieder. Diese Reaction ist charakteristisch für Stärkemehl; Dextrin und die anderen mit Stärke isomeren

Fig. 70.



Kartoffelstärke.

Fig. 71.



Weizenstärke.

Körper werden durch Jod nicht gebläut. Erwärmt man Stärkekleister auf 70° und setzt einen Malzaufguss hinzu, so wird derselbe dünnflüssig; das Malz enthält eine eigenthümliche stickstoffhaltige Substanz, Diastase genannt, unter deren Einfluss das Stärkemehl sich unter Aufnahme von Wasser in Dextrin verwandelt; durch längere Einwirkung der Diastase geht das Dextrin nach und nach in Dextrose über.

Verdünnte Schwefelsäure hat eine ganz ähnliche Wirkung wie die Diastase. Concentrirte kalte Schwefelsäure löst Stärkemehl in der Kälte auf und bildet Stärkemehlschwefelsäure. Von höchst concentrirter Salpetersäure wird es ebenfalls ohne Gasentwickelung gelöst; setzt man Wasser zu dieser Lösung, so fällt ein weisses Pulver, Xyloïdin, $C_{12}H_{19}O_9(NO_3)$, genannt, aus; dasselbe verpufft beim Erhitzen und explodirt beim Daraufschlagen mit dem Hammer.

Cellulose, $C_6H_{10}O_5$. Die Cellulose bildet das feste Gerüste des Pflanzenkörpers; man erhält dieselbe am besten rein aus Baumwolle oder Leinenfaser, aus welchen man die Beimischungen durch Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln, wie Kalilauge, verdünnten Säuren, Aether u. s. w., entfernt. Die Cellulose ist ein weisser Körper, welcher unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether ist und immer die Structur des Pflanzengewebes zeigt, aus dem sie dargestellt wurde. Das einzige Lösungsmittel für Cellulose ist eine Auflösung von Kupferoxid in Ammoniak; Säuren fällen sie daraus wieder als weisse, amorphe Masse. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt die Cellulose zuerst in eine in Wasser unlösliche Substanz, welche von Jod blau gefärbt wird; bei längerer Einwirkung entsteht ein dem Dextrin sehr ähnlicher Körper. Kocht man die saure Lösung mit Wasser längere Zeit, so entsteht ein gährungsfähiger Zucker. Taucht man Papier (das hauptsächlich aus Cellulose besteht) in Schwefelsäure, welche mit dem halben Raumtheil Wasser verdünnt ist, und wäscht dann gut aus, so erhält man das Pergamentpapier, welches grosse Aehnlichkeit mit Pergament oder thierischer Blase hat und zur Dialyse (s. S. 124) verwendet wird.

Schiessbaumwolle. Taucht man Baumwolle oder Papier in concentrirte Salpetersäure oder ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure, so bleiben dieselben anscheinend unverändert; nach dem Auswaschen und Trocknen zeigt es sich

jedoch, dass sich eine leicht entzündliche, explodirende Verbindung gebildet hat, indem durch die einwerthige Atomgruppe NO_3 verschiedene Hydroxyle der Cellulose ersetzt wurden. Je nach der Darstellung sind die Eigenschaften des erhaltenen Productes verschieden. Die lösliche Schiesswolle oder Collodiumwolle ist nicht sehr explosiv und löst sich in einem Gemische von Alkohol und Aether zu einer klaren Flüssigkeit, Collodium genannt, auf. Beim Verdunsten dieser Lösung bleibt das Pyroxylin als durchsichtige Haut zurück. Das Collodium wird in der Photographie gebraucht, um Glasplatten mit einer durchsichtigen Schicht, welche Silbersalze enthält, zu überziehen. Die in Aether unlösliche Schiesswolle explodirt sehr heftig und hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_4(NO_3)_6$. Mit Eisenchlorürlösung behandelt wird sie, sowie das lösliche Pyroxylin, wieder in gewöhnliche Cellulose verwandelt:

$$C_{12}H_{14}O_4(NO_3)_6 + 6H_2O = C_{12}H_{20}O_{10} + 6HNO_3.$$

Die freiwerdende Salpetersäure verwandelt das Ferrosalz in eine Ferriverbindung und Stickoxid entweicht.

Tunicin ist eine der Cellulose sehr ähnliche Substanz, welche in den Säcken der Seescheiden (Ascidien) enthalten ist.

Gährung.

Verschiedene Arten von Zucker und damit verwandte Körper erleiden unter gewissen Bedingungen eigenthümliche Zersetzungen, welche man unter dem Namen Gährung zusammenfasst. Um eine Gährung hervorzurufen, müssen Gährungserzeuger oder Fermente vorhanden sein; dieselben zerfallen in zwei Gruppen: organisirte oder geformte Fermente, welche aus mikroskopischen Pilzen bestehen, und nicht organisirte oder ungeformte Fermente, welche Körper von sehr complicirter Zusammensetzung sind und leicht in Zersetzung übergehen.

Eine jede Art von Gährung findet nur innerhalb gewisser Temperaturgrenzen statt und wird durch ein bestimmtes Ferment hervorgerufen. Die geformten Fermente verlangen zu ihrer Entwickelung und Ausbildung, wie die höheren Pflanzen, Ammoniak, Sulfate, Phosphate, Alkalien u. s. w.

Alkoholgährung. Eine verdünnte Zuckerlösung geht in geistige Gährung über, wenn man Hefe zusetzt. Dieselbe besteht aus kleinen Zellen von *Torula cerevisiae*, welche einen Durchmesser von etwa 0,001 mm haben und sich durch Knospung fortpflanzen. Süsse Fruchtsäfte, wie Most, gehen von selbst in Gährung über, indem in der Luft schwebende Keimsporen in die Flüssigkeit gelangen, welche stickstoffhaltige und andere zur Entwickelung der Hefe erforderliche Bestandtheile enthält. Zucker zerfällt bei der Gährung der Hauptsache nach in Alkohol und Kohlendioxid:

$$C_6H_{12}O_6 = 2\,C_2H_6O + 2\,CO_2.$$

Nebenbei entstehen kleine Mengen von Glycerin, Bernsteinsäure und andere Körper.

Gewöhnliche Hefe enthält ausser Torulazellen noch die viel kleineren von *Penicillium glaucum*, welche einen Theil des Zuckers in Milchsäure verwandeln und deshalb die Ausbeute an Alkohol verringern. Für den Spiritusfabrikanten ist es deshalb von grosser Wichtigkeit, eine reine Hefe anzuwenden. Dieselbe lässt sich leicht erhalten, da sie sich in Nährflüssigkeiten, welche einige Procente Alkohol enthalten, weiter entwickelt, während die anderen Pilze darin absterben. Erst wenn der Alkoholgehalt bedeutend zugenommen hat, hört auch die Hefe auf zu wirken. Die geistige Gährung findet nur über 0^0 statt und geht bei 25 bis 40^0 am raschesten voran.

Milchsäuregährung tritt ein, wenn verschiedene Zuckerarten, Gummi u. s. w. mit faulem Käse einer Temperatur von 30 bis 35^0 ausgesetzt werden. Hierbei zerfällt ein Molecül Zucker in zwei Molecüle Milchsäure, $C_3H_6O_3$. Die Gährung hört auf, sowie sich eine gewisse Menge freier Säure gebildet hat; um sie im Gange zu halten, setzt man daher Kreide oder Zinkoxid zu.

Buttersäuregährung. Lässt man das bei der Milchsäuregährung erhaltene Calciumlactat mit der Flüssigkeit bei über 36^0 stehen, so tritt Entwickelung von Wasserstoff und Kohlendioxid ein und es bildet sich Buttersäure:

$$2\,C_3H_6O_3 = C_4H_8O_2 + 2\,CO_2 + 2\,H_2.$$

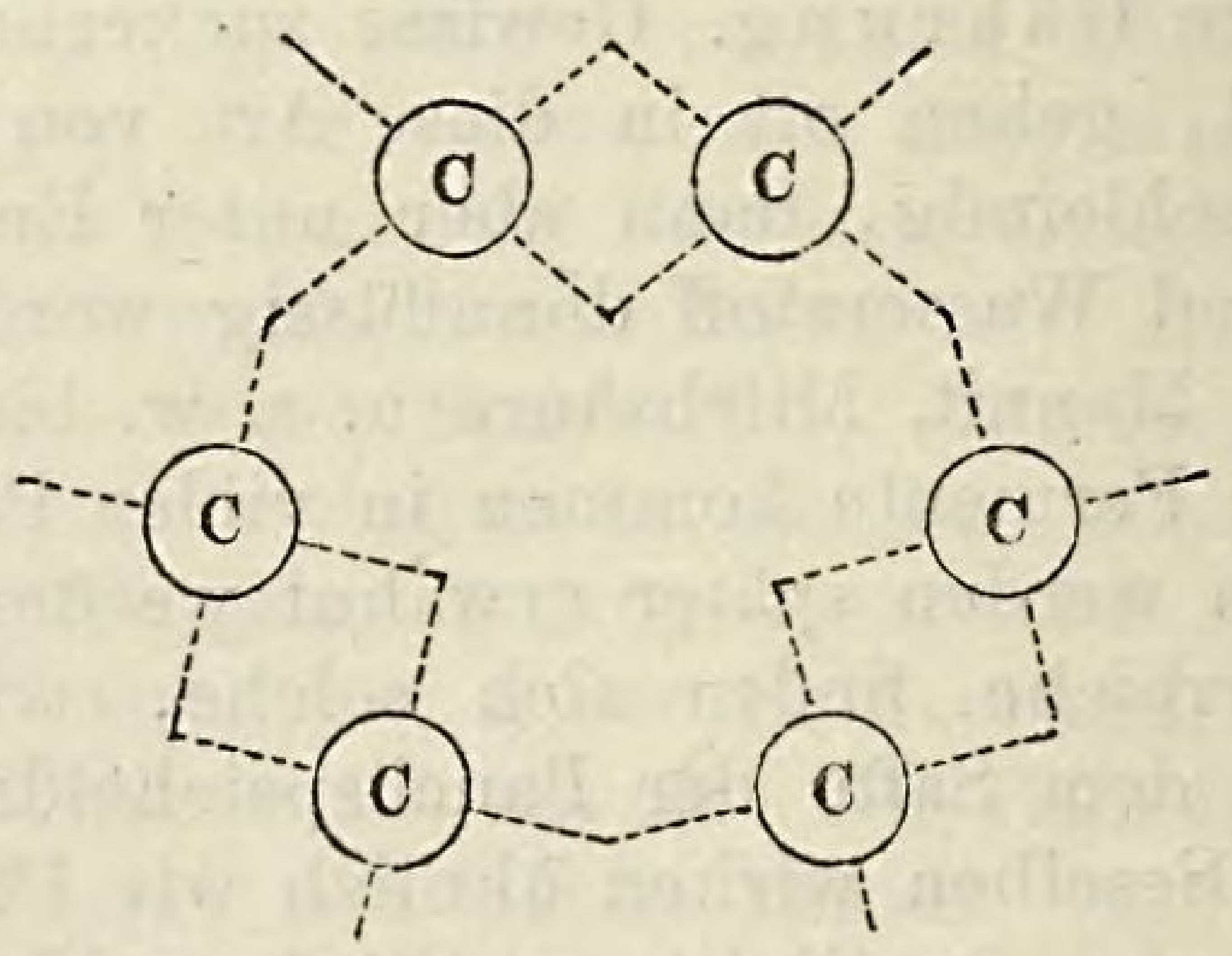
Der frei werdende Wasserstoff reducirt dabei einen Theil der Buttersäure zu Butylalkohol, der sich in grösserer Menge bildet, wenn die Gährung sehr rasch vorangeht.

Schleimige Gährung. Gewisse zuckerhaltige Säfte, wie Runkelrübensaft, gehen oft in diese Art von Gährung über, wobei sie erst schleimig, dann aber unter Entwickelung von Kohlendioxid und Wasserstoff dünnflüssig werden, wobei sich eine Gummiart, Mannit, Milchsäure u. s. w. bilden.

Ungeformte Fermente kommen in vielen Pflanzen vor und einige derselben werden später erwähnt werden (s. Glykoside). Auch im Thierreiche finden sich solche, wie im Speichel, Magensafte, in dem Safte der Bauchspeicheldrüse, im Darmsafte u. s. w. Dieselben wirken ähnlich wie Diastase und verwandeln Rohrzucker in Glykosen, Stärkemehl in Dextrin und Dextrose u. s. w.

Gruppe der aromatischen Verbindungen.

Unter dem Namen aromatische Verbindungen fasst man eine Gruppe von Körpern zusammen, welche sich von den bisher betrachteten dadurch unterscheiden, dass sie verhältnissmässig reicher an Kohlenstoff sind, und zum mindesten 6 Atome dieses Elementes enthalten. Die Kohlenstoffatome müssen also in den aromatischen Körpern dichter an einander gelagert sein, oder sich gegenseitig mit mehr als einer Verbindungseinheit gebunden haben. Die einfachste Verbindung in dieser Gruppe ist das Benzol, C_6H_6, ein gesättigter Kohlenwasserstoff, in welchem von den 24 Verbindungseinheiten des Kohlenstoffs 18 sich gegenseitig gesättigt haben und die sechs übrigen mit Wasserstoff verbunden sind. Vom Benzol leiten sich nun alle Verbindungen der aromatischen Gruppe auf einfache Weise dadurch ab, dass der Wasserstoff theilweise oder ganz durch einwerthige Elemente oder Radicale ersetzt wird; dieselben enthalten folglich alle einen gemeinschaftlichen Kohlenstoffkern, der aus sechs Atomen besteht, deren jedes noch eine nicht mit dem Kohlenstoffe des Kernes gesättigte Verbindungseinheit besitzt; die Constitution dieses Kohlenstoffkernes wird durch folgende graphische Formel dargestellt:



Die Kohlenstoffatome sind also abwechselnd durch je eine und durch je zwei Verbindungseinheiten vereinigt; werden die übrigen sechs durch Wasserstoff gesättigt, so hat man Benzol. Wird für 1 Atom Wasserstoff 1 Atom Chlor substituirt, so erhält man Chlorbenzol, eine Verbindung, welche sich durch grosse Beständigkeit auszeichnet, und in welcher das Chlor nicht gegen einwerthige Radicale ausgetauscht werden kann, wie bei den Chloriden der Alkoholradicale.

Ein ganz gleiches Verhalten zeigen die Brom- und Jodsubstitutionsproducte. Tritt an die Stelle von Wasserstoff Hydroxyl, so erhält man eine alkoholartige Verbindung, Phenol genannt, welche sich von den eigentlichen Alkoholen gerade so unterscheidet, wie das Monochlorbenzol von den Chloriden, d. h. die Gruppe OH ist im Phenol fester gebunden, als in den Alkoholen. Der Wasserstoff des Benzols wird sehr leicht durch NO_2, das Radical der Salpetersäure, ersetzt; hierdurch entstehen Nitroverbindungen des Benzols, und dieselben lassen sich leicht durch Reduction in Stickstoffbasen oder Amidoderivate überführen, welche die einwerthige Gruppe NH_2 enthalten. Die wichtigsten einfachen Verbindungen, welche sich vom Benzol ableiten, sind also die folgenden:

Monochlorbenzol	C_6H_5Cl
Phenol	C_6H_5OH
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$
Amidobenzol oder Anilin . . .	$C_6H_5NH_2$.

Man kann aber auch mehrere Wasserstoffatome durch solche Radicale ersetzen, und hierdurch wird die Anzahl der aromatischen Verbindungen mit 6 Atomen Kohlenstoff sehr bedeutend. Treten an die Stelle des Wasserstoffs im Benzol oder dessen Derivaten kohlenstoffhaltige Radicale, so erhält man die kohlenstoffreicheren Körper dieser Gruppe. Wir ken-

nen z. B. Kohlenwasserstoffe, welche mit Benzol eine homologe Reihe bilden, oder von denen ein jeder ein Atom Kohlenstoff und zwei Atome Wasserstoff mehr enthält, als der vorhergehende. Dieselben sind Benzol, in welchem ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff durch Methyl, CH_3, ersetzt sind:

Benzol	C_6H_6
Methylbenzol	$C_6H_5.CH_3$
Dimethylbenzol	$C_6H_4(CH_3)_2$
Trimethylbenzol	$C_6H_3(CH_3)_3$
Tetramethylbenzol	$C_6H_2(CH_3)_4$.

In diesen Verbindungen kann der Wasserstoff des Benzolrestes gerade wie im Benzol selbst durch Elemente oder Radicale ersetzt werden, und es entstehen hierdurch Substitutionsderivate, welche sich denen des Benzols ganz analog verhalten; aber auch im Methyl kann eine solche Substitution stattfinden und hierdurch werden Verbindungen erzeugt, welche genau das Verhalten der Verbindungen des Methyls und der anderen Alkoholradicale zeigen. Vom Methylbenzol oder Toluol leiten sich z. B. folgende zwei isomere Reihen ab:

Monochlortoluol	$C_6H_4Cl.CH_3$	Benzylchlorid	$C_6H_5.CH_2Cl$
Cresol	$C_6H_4(OH)CH_3$	Benzylalkohol	$C_6H_5.CH_2.OH$
Nitrotoluol . .	$C_6H_4(NO_2)CH_3$	— —	— —
Amidotoluol . .	$C_6H_4(NH_2)CH_3$	Benzylamin .	$C_6H_5.CH_2.NH_2$

Durch Oxydation erhält man aus dem Benzylalkohol den Benzoylaldehyd: $C_6H_5.COH$, und die Benzoësäure, $C_6H_5.CO_2H$.

Di- und Trimethylbenzol geben ähnliche isomere Doppelreihen. Statt Methyl können aber auch alle anderen bekannten einwerthigen Alkoholradicale für Wasserstoff substituirt werden, und da in denselben ebenfalls solche Substitutionen möglich sind, so sieht man leicht ein, dass die Anzahl der aromatischen Verbindungen nicht nur eine ausserordentlich grosse ist, sondern dass in denselben auch eine fast unbegrenzte Menge isomerer Körper vorkommt.

So sind z. B. isomer:

Dimethylbenzol	Aethylbenzol
$C_6H_4(CH_3)_2$	$C_6H_5.C_2H_5$

Ebenso haben die folgenden Kohlenwasserstoffe die gemeinsame Formel C_9H_{12}:

Trimethylbenzol	Methyläthylbenzol
$C_6H_3(CH_3)_3$	$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\C_2H_5\end{cases}$
Propylbenzol	Isopropylbenzol
$C_6H_5.C_3H_7$	$C_6H_5.CH(CH_3)_2$

Da alle diese Kohlenwasserstoffe sich sehr ähnlich verhalten, so ist es von grosser Wichtigkeit, dieselben sicher unterscheiden zu können, und dieses ist sehr leicht, da, wenn man sie mit oxydirenden Mitteln, wie verdünnter Salpetersäure oder Chromsäure, behandelt, jedes der angelagerten Alkoholradicale in Carboxyl übergeführt wird. So geben Toluol oder Methylbenzol, $C_6H_5.CH_3$, Aethylbenzol, $C_6H_5.C_2H_5$, Amylbenzol, $C_6H_5.C_5H_{11}$, bei der Oxydation eine und dieselbe Säure, nämlich Benzoësäure, $C_6H_5.CO_2H$. Das mit dem Aethylbenzol isomere Dimethylbenzol giebt als erstes Product die einbasische Toluylsäure, $C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CH_3\end{cases}$, welche durch weitere Oxydation in eine zweibasische Säure, $C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\end{cases}$, übergeführt wird, und dieselbe Säure entsteht aus Aethyltoluol, $C_6H_4\begin{cases}C_2H_5\\CH_3\end{cases}$, und Diäthylbenzol, $C_6H_4\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}$.

Benzol und seine Derivate.

Benzol, C_6H_6. Das Benzol kann synthetisch aus den Elementen aufgebaut werden. Erhitzt man nämlich Acetylen, welches bekanntlich durch directe Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff entsteht, auf eine etwas unter Rothglühhitze liegende Temperatur, so verwandelt es sich in polymere Modificationen und zwar bildet sich als Hauptproduct Triacetylen oder Benzol:

$$3\,C_2H_2 = C_6H_6.$$

Benzol entsteht ferner bei der trocknen Destillation vieler organischer Substanzen und findet sich namentlich in grösserer Menge im leichten Steinkohlentheeröl, aus dem man es fast ausschliesslich darstellt; auch in einigen Steinölen ist etwas Benzol enthalten. Reines Benzol lässt sich leicht durch Destillation von Benzoësäure oder Phtalsäure mit Kalk darstellen:

$$C_6H_5CO_2H = C_6H_6 + CO_2$$
$$C_6H_4(CO_2H)_2 = C_6H_6 + 2\,CO_2.$$

Das Benzol ist eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche eigenthümlich ätherisch riecht; es siedet bei 81^0 und erstarrt bei 0^0 zu einer weissen krystallinischen Masse. Chlor und Brom greifen das Benzol leicht an und bilden Substitutionsproducte, indem ein Atom Wasserstoff nach dem anderen durch diese Elemente ersetzt wird.

Das Benzol löst sich leicht unter Wärmeentwickelung in concentrirter Salpetersäure; fügt man Wasser zu dieser Lösung, so wird Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$, gefällt:

$$C_6H_6 + HNO_3 = C_6H_5NO_2 + H_2O.$$

Das Nitrobenzol ist eine gelbliche Flüssigkeit, welche nach bitteren Mandeln riecht und deshalb in der Parfümerie Verwendung findet. Erwärmt man Benzol mit einem Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure, so bildet sich Dinitrobenzol, $C_6H_4(NO_2)_2$, eine weisse, feste, in Nadeln krystallisirende Substanz.

Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Benzol bildet sich die Benzolsulfonsäure, $C_6H_5SO_3H$:

$$C_6H_6 + H_2SO_4 = C_6H_5SO_3H + H_2O.$$

Dieselbe bildet kleine weisse Krystalle, ist sehr beständig, und kann mit Wasser, sowie Alkalien, ohne Zersetzung zu erleiden, gekocht werden.

Phenol oder Carbolsäure, C_6H_5OH, ist ein weisser in langen Nadeln krystallisirender Körper, welcher im schweren Steinkohlenöl vorkommt. Aus Benzol erhält man diese Verbindung, wenn man das Kaliumsalz der Benzolsulfosäure mit Aetzkali schmilzt:

$$C_6H_5SO_3K + KOH = C_6H_5OH + K_2SO_3.$$

Das Phenol schmilzt bei 42^0 und siedet bei 182^0. Es hat einen eigenthümlichen durchdringenden Geruch und einen brennenden und ätzenden Geschmack; es besitzt keine saure Reaction, geht aber mit Metalloxiden salzartige Verbindungen ein und wird deshalb auch Carbolsäure genannt. Leitet man seinen Dampf über erhitzten Zinkstaub, so entsteht Benzol:

$$C_6H_5OH + Zn = C_6H_6 + ZnO.$$

Das Phenol wird für sich oder mit Kalk verbunden als Desinficirmittel gebraucht, da es in hohem Grade die Eigenschaft besitzt, die Zersetzung und Fäulniss organischer Stoffe zu verhindern.

Trinitrophenol oder Pikrinsäure, $C_6H_2(NO_2)_3OH$. Concentrirte Salpetersäure greift Phenol heftig an und ersetzt je nach der Dauer der Einwirkung ein oder mehrere Atome Wasserstoff durch NO_2. Die Trinitroverbindung ist unter dem Namen Pikrinsäure bekannt; dieselbe bildet gelbe Krystalle, ist löslich in Wasser und hat einen stark bitteren Geschmack. Ausser Phenol geben noch viele andere der aromatischen Gruppe angehörige oder damit verwandte Körper Pikrinsäure als Endproduct der Einwirkung von Salpetersäure. Die Pikrinsäure färbt Seide und Wolle gelb und findet daher in der Färberei Verwendung.

Pyrocatechin, $C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$. Dieser Körper, welcher weisse glänzende Krystalle bildet, steht zu Phenol in einer ähnlichen Beziehung, wie Aethylenalkohol zu Aethylalkohol. Das Brenzcatechin findet sich in den Producten der trocknen Destillation des Catechu (der eingetrocknete Auszug von *Acacia Catechu*), mehrerer Gummiharze und des Holzes. Im Holztheer ist ausserdem noch das echte Kreosot enthalten, eine farblose Flüssigkeit, aus der man zwei Verbindungen abgeschieden hat, das Guajacol, $C_7H_8O_2$, und das Kreosol, $C_8H_{10}O_2$; beide Körper treten auch bei der trocknen Destillation des Guajacharzes auf. Das Guajacol giebt, mit Jodwasserstoffsäure erhitzt, Methyljodid und Brenzcatechin und ist daher Methyl-Brenzcatechin, $C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\OH\end{cases}$.

Kreosol liefert unter denselben Umständen Methyljodid und Homobrenzcatechin, $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$.

Resorcin ist isomer mit Brenzcatechin und bildet sich, wenn man verschiedene Gummiharze, sowie Benzoldisulfonsäure, $C_6H_4(SO_3H)_2$, welche beim Erhitzen von Benzol mit concentrirter Schwefelsäure entsteht, mit Aetzkali schmilzt. Es krystallisirt aus Wasser in grossen Prismen und hat einen kratzend süssen Geschmack.

Hydrochinon ist ebenfalls, wie Brenzcatechin und Resorcin, ein Dihydroxylbenzol, $C_6H_4(OH)_2$, und wurde zuerst durch Destillation von Chinasäure erhalten; es bildet farblose Prismen und geht durch Oxydation leicht in Chinon, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right>$, über, welches goldgelbe Nadeln bildet und eigenthümlich, dem Jod ähnlich riecht.

Die drei isomeren Hydroxybenzole erhält man auch, wenn man die drei entsprechenden Jodphenole, $C_6H_4J.OH$, mit Aetzkali schmilzt. Die Ursache des Isomerismus derselben wird später erklärt werden (s. S. 410).

Tetrachlorchinon oder Chloranil, $C_6Cl_4O_2$, entsteht durch Einwirkung von Salzsäure und Kaliumchlorat auf Chinon, Phenol und viele andere aromatische Verbindungen; es bildet kleine goldgelbe Schuppen und ist eine sehr beständige Verbindung, welche von concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure und Königswasser nicht angegriffen wird.

Amidobenzol oder Anilin, $C_6H_5.NH_2$. Nitrobenzol wird durch Wasserstoff im Entstehungszustande leicht in Anilin verwandelt:

$$C_6H_5.NO_2 + 3H_2 = C_6H_5.NH_2 + 2H_2O.$$

Um diese Reduction im Kleinen auszuführen, bringt man das Nitrobenzol mit Zinn und Salzsäure zusammen und erwärmt gelinde; man erhält eine klare Lösung, aus der sich bei Zusatz eines Alkalis das Anilin in öligen Tropfen ausscheidet. Fabrikmässig stellt man Anilin dar, indem man Nitrobenzol mit Eisenfeilspänen und Salzsäure destillirt. Das Anilin findet sich auch in den Destillationsproducten der Steinkohle. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche eigenthümlich riecht, bei 0^0 das specifische Gewicht 1,036 hat und bei 182^0 siedet; in Wasser ist es nur wenig löslich, löst sich aber leicht in Alkohol und Aether. Das Anilin reagirt nicht alkalisch, verbindet sich aber mit Säuren und bildet eine Reihe von Salzen, welche sich durch ihr grosses Krystallisationsvermögen auszeichnen. Der in der Gruppe NH_2 enthaltene Wasserstoff kann durch Alkoholradicale ersetzt werden; das Anilin vereinigt sich nämlich wie das Ammoniak nicht nur direct mit Säuren, sondern auch mit den Jodiden der Alkoholradicale, z. B. Aethyljodid; diese Verbindung wird durch Aetzkali zersetzt,

und es entsteht eine dem Anilin ähnliche Base, das Aethylanilin, $C_6H_5N\left\{\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\right.$; auf dieselbe Weise kann das zweite Wasserstoffatom durch ein Alkoholradical ersetzt werden, und die so erhaltene Verbindung vereinigt sich wieder mit dem Jodid eines Alkoholradicals und erzeugt ein Ammoniumjodid, welches durch feuchtes Silberoxid zersetzt wird, wodurch dem Teträthylammoniumhydroxid ähnliches, stark ätzendes und nicht flüchtiges Triäthylphenylammoniumhydroxid, $C_6H_5(C_2H_5)_3N.OH$, entsteht.

Das Anilin verhält sich hiernach den Aminbasen sehr ähnlich und wird deshalb auch Phenylamin genannt, oder als Ammoniak betrachtet, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch das einwerthige Radical Phenyl, C_6H_5, ersetzt ist. Tritt ein Säureradical an die Stelle von Wasserstoff in NH_2, so erhält man ein Anilid. Gerade wie Ammoniumacetat beim Erhitzen in Wasser und Acetamid zerfällt, so zersetzt sich das Anilinacetat unter diesen Umständen in Wasser und Acetanilid:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5(NH_2)H\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \underset{\text{Acetanilid}}{C_6H_5N\left\{\begin{matrix}H\\C_2H_3O\end{matrix}\right.}$$

Das Anilin wird fabrikmässig in grosser Menge dargestellt und zur Bereitung der Anilinfarben verwendet, welche in der Kattundruckerei und Seiden- und Wollenfärberei eine ausgebreitete Anwendung finden.

Fügt man zu einer wässerigen Anilinlösung eine verdünnte Lösung von Chlorkalk, so nimmt die Flüssigkeit eine prachtvolle Purpurfarbe an, welche nach einiger Zeit in ein schmutziges Roth übergeht. Vermittelst dieser Reaction kann die kleinste Spur von Anilin nachgewiesen werden. Bringt man Anilin mit concentrirter Schwefelsäure und Kaliumdichromat zusammen, so entsteht eine schöne tiefblaue Färbung, welche indess bald wieder verschwindet. Der blauviolette Farbstoff, welcher bei diesen Reactionen sich bildet, wird im Grossen dargestellt und führt im Handel den Namen Anilinpurpur oder Mauve.

Leitet man in eine wässerige Lösung von Anilinnitrat unter guter Abkühlung Stickstofftrioxid ein, so bildet sich Diazobenzolnitrat, $C_6H_5N_2, NO_3$:

$$C_6H_5(NH_2)NO_3H + HNO_2 = C_6H_5N_2, NO_3 + 2H_2O.$$

Diese Verbindung, welche in farblosen Nadeln krystallisirt, hat die Eigenschaft, beim Stoss sowie beim Erhitzen mit aus-

nehmender Heftigkeit zu explodiren. Mit Schwefelsäure behandelt, entsteht daraus Diazobenzolsulfat, $C_6H_5N_2, SO_4H$, welches ebenfalls höchst explosiv ist. Vermischt man die Lösung eines Diazobenzolsalzes mit Anilin, so bildet sich Diazoamidobenzol, $C_6H_5N_2.NH(C_6H_5)$, welches in goldgelben Krystallen auftritt und sich beim Erhitzen unter Explosion zersetzt. Diese Verbindung hat die Eigenschaft, sich in Lösung bei Gegenwart von Anilinsalzen in das isomere Amidoazobenzol, $C_6H_5N_2.C_6H_4(NH_2)$, umzusetzen, welches nicht explosiv ist und Wolle oder Seide gelb färbt.

In den Diazoverbindungen tritt N_2 zweiwerthig auf, indem zwei Verbindungseinheiten eines jeden Stickstoffatoms sich gegenseitig gesättigt haben:

$$C_6H_5 - N = N -$$

Die Gruppe Diazobenzol verhält sich als ein einwerthiges Radical, welches den Wasserstoff von Säuren, Hydroxiden und der Gruppe NH_2 u. s. w. ersetzen kann.

Wird die wässerige Lösung eines Diazobenzolsalzes gekocht, so entweicht Stickstoff und es bildet sich Phenol:

$$C_6H_5N_2.NO_3 + H_2O = C_6H_5.OH + HNO_3 + N_2.$$

Sind dabei starke Säuren gegenwärtig, so nehmen dieselben Antheil an der Reaction. So erzeugt Salpetersäure, je nach der Concentration, die verschiedenen Nitrophenole; Jodwasserstoffsäure bildet Monojodbenzol:

$$C_6H_5N_2.NO_3 + HJ = C_6H_5J + HNO_3 + N_2.$$

Erhitzt man Diazobenzolverbindungen mit absolutem Alkohol, so bildet sich Benzol:

$$C_6H_5N_2Cl + C_2H_6O = C_6H_6 + C_2H_4O + N_2 + HCl.$$

Methylanilin, $C_6H_5.N(CH_3)H$, wird im Grossen durch Erhitzen von Anilin mit Methylchlorid gewonnen; es ist eine dem Anilin ähnliche Flüssigkeit, welche bei 190° siedet und durch Erhi zen von Methylchlorid leicht in das bei 192° siedende Dimethylanilin, $C_6H_5N(CH_3)_2$, übergeht. Beide dienen zur Darstellung von Farbstoffen.

Diphenylamin oder Phenylanilin, $(C_6H_5)_2NH$, entsteht durch Erhitzen von chlorwasserstoffsaurem Anilin mit Anilin auf 240°:

$$C_6H_5.NH_2.ClH + C_6H_5.NH_2 = (C_6H_5)_2NH + NH_4Cl.$$

Es ist ein angenehm riechender krystallinischer Körper, welcher bei 54° schmilzt und bei 210° siedet. In Salpetersäure

löst es sich mit schön blauer Farbe, und man verwendet es zur Darstellung blauer Farbstoffe.

Azofarbstoffe. Das oben erwähnte Amidoazobenzol, welches auch Anilingelb genannt wird, ist das Anfangsglied einer Reihe von Farbstoffen, welche jetzt im Grossen dargestellt und zum Färben von Wolle und Seide benutzt werden. Von diesen sind folgende zu erwähnen.

Chrysoïdin oder Diamidoazobenzol, $C_6H_5.N_2.C_6H_3(NH_2)_2$. Das salzsaure Salz dieser Base entsteht durch Einwirkung von Diamidobenzol, welches durch Reduction von Dinitrobenzol erhalten wird, auf Diazobenzolchlorid. Es krystallisirt in glänzenden braunen Octoëdern und färbt ein lebhaftes Orange.

Phenylenbraun oder Manchesterbraun ist das chlorwasserstoffsaure Salz des Triamidoazobenzols, $H_2N.C_6H_4.N_2.C_6H_3(NH_2)$, und entsteht durch Einwirkung von Natriumnitrit auf überschüssiges chlorwasserstoffsaures Diamidobenzol. Es ist ein braunes krystallinisches Pulver, welches Wolle lebhaft braun färbt.

Eine andere Reihe von Azofarben werden Tropäoline genannt, da die Farben, welche sie auf Wolle und Seide erzeugen, den verschiedenen Nüancen der Blumen der Kapuzinerkresse gleichen. Zur Darstellung derselben wird Anilin mit rauchender Schwefelsäure behandelt, wodurch Anilinsulfonsäure oder Sulfanilsäure, $C_6H_4(NH_2)SO_3H$, entsteht, welche ein krystallinischer Körper ist und leicht in eine Diazoverbindung übergeführt werden kann. Durch Einwirkung von Amidoverbindungen, sowie auch von Phenolen entstehen dann die Farbstoffe, welche Azosulfonsäuren sind und im Handel als Natriumsalze vorkommen.

Toluol und seine Derivate.

Toluol oder Methylbenzol, $C_6H_5.CH_3$. Ein Gemisch von Monobrombenzol und Methyljodid wird von Natrium heftig angegriffen und es entsteht Methylbenzol:

$$C_6H_5Br + CH_3J + Na_2 = C_6H_5.CH_3 + NaBr + NaJ.$$

Das Methylbenzol oder Toluol kommt zusammen mit Benzol und höheren Homologen im Steinkohlentheer vor und findet

sich ausserdem in den Destillationsproducten von Holz, Harzen und anderen Substanzen; es ist eine dem Benzol ähnliche Flüssigkeit, welche bei 111° siedet und bei — 20° noch nicht erstarrt.

Von concentrirter Salpetersäure wird es in der Kälte in Nitrotoluol, $C_6H_4(NO_2)CH_3$, übergeführt, welches ein Gemisch von zwei isomeren Modificationen ist, die sich durch fractionirte Destillation trennen lassen; das eine bildet farblose Prismen; das andere ist eine dem Nitrobenzol ähnliche Flüssigkeit. Das feste Nitrotoluol giebt, mit Reductionsmitteln behandelt, Amidotoluol oder Toluidin, $C_6H_4(NH_2)CH_3$, eine krystallinische Substanz, deren Salze schön krystallisiren. Das Toluidin schmilzt bei 40,5° und siedet bei 202°. Das flüssige Nitrotoluol giebt Pseudotoluidin, eine bei 198° siedende Flüssigkeit.

Cresol oder Oxytoluol, $C_6H_4(CH_3)OH$, ist eine dem Phenol sehr ähnliche Verbindung, welche in verschiedenen isomeren Modificationen existirt und im Kohlentheer enthalten ist.

Orcin oder Dioxytoluol, $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$, findet sich in verschiedenen Flechtenarten, welche zur Darstellung von Orseille und Lackmus dienen. Es bildet farblose Krystalle und seine ammoniakalische Lösung nimmt an der Luft Sauerstoff auf, wobei stickstoffhaltige rothe oder violette Verbindungen entstehen, deren Gemisch als Orseille im Handel vorkommt.

Die Farbeflechten enthalten gewöhnlich nur geringe Mengen von freiem Orcin, welches durch Zersetzung des darin reichlich vorkommenden Erythrins,

$$\left.\begin{matrix} C_6H_2(CH_3)(OH)_2CO\,.\,O \\ C_6H_2(CH_3)(OH)_2CO\,.\,O \end{matrix}\right\} C_4H_6(OH)_2,$$

entsteht. Dasselbe zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in Erythrit (s. S. 382) und Orsellinsäure, $C_6H_2(CH_3)(OH)_2CO_2H$, die beim längeren Kochen mit Barytwasser in Kohlendioxid und Orcin zerfällt.

Benzylgruppe.

Wenn Chlor in der Kälte auf Toluol einwirkt, so bildet sich Chlortoluol, indem das Chlor ein Atom Wasserstoff in dem Benzolreste ersetzt; leitet man aber Chlor in kochendes Toluol, so tritt dasselbe an die Stelle des Wasserstoffs im Methyl, und es entsteht Benzylchlorid, $C_6H_5.CH_2Cl$, eine bei 176°

siedende Flüssigkeit, aus welcher man leicht durch doppelten Austausch andere Benzylverbindungen darstellen kann. Erhitzt man es z. B. mit Ammoniak, so erhält man das Benzylamin, $C_6H_5.CH_2.NH_2$, welches eine starke Aminbase ist; mit Essigsäure und Kaliumacetat erhitzt, bildet sich Benzylacetat, $\left.\begin{matrix}C_6H_5.CH_2\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$.

Benzylalkohol, $\left.\begin{matrix}C_6H_5.CH_2\\H\end{matrix}\right\}O$, ist eine ölige, farblose Flüssigkeit, welche bei 207° siedet; man stellt denselben durch Erhitzen von Benzylacetat mit Aetzkali dar oder durch Einwirkung von Wasser und Natriumamalgam auf Benzaldehyd.

Benzaldehyd, $C_6H_5.COH$, bildet den Hauptbestandtheil des Bittermandelöls und wird künstlich erhalten durch Oxydation des Benzylalkohols, sowie wenn man das durch Einwirkung von Chlor auf siedendes Benzylchlorid gewonnene Benzylenchlorid, $C_6H_5.CHCl_2$, mit Quecksilberoxid erhitzt. Ferner bildet es sich, anderen Aldehyden analog, bei der Destillation eines Gemenges von Calciumformiat und Benzoat. Es ist eine farblose, stark riechende Flüssigkeit, die bei 180° siedet; der aus bitteren Mandeln gewonnene Benzaldehyd enthält Blausäure und ist deshalb giftig. Mit Phosphorpentachlorid erwärmt geht der Aldehyd wieder in Benzylenchlorid über.

Benzoësäure, $C_6H_5.CO_2H$. Diese Säure findet sich fertig gebildet in verschiedenen Harzen, namentlich im Benzoëharz, und im Harn der Grasfresser. Sie entsteht bei der Oxydation von Benzylalkohol, Bittermandelöl und aller der vom Benzol sich ableitenden Kohlenwasserstoffe, welche an der Stelle eines Wasserstoffatoms ein Alkoholradical enthalten.

Synthetisch erhält man die Benzoësäure aus Benzol, wenn man zu Monobrombenzol Natrium fügt und Kohlendioxid einleitet:

$$C_6H_5Br + Na_2 + CO_2 = C_6H_5.CO_2Na + NaBr.$$

Aus Anilin erhält man dieselbe, indem man es mit Oxalsäure rasch auf eine hohe Temperatur erhitzt, wobei Formanilid überdestillirt:

$$C_6H_5.NH_2 + C_2H_2O_4 = C_6H_5.NH.CHO + H_2O + CO_2.$$

Wird diese Verbindung mit starker Salzsäure destillirt, so verwandelt sie sich unter Abgabe von Wasser in das Benzo-

nitril, $C_6H_5.CN$, welches, mit Kalilauge gekocht, Benzoësäure giebt.

Aus Benzoëharz erhält man die Säure durch Sublimation. Aus Wasser krystallisirt sie in grossen, glänzenden Blättern; sie schmilzt bei 121° und siedet bei 250°; mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig. Die Salze der Benzoësäure sind meist in Wasser leicht löslich und krystallisiren gut; Eisenchlorid erzeugt in ihren Lösungen einen isabellfarbenen Niederschlag von Ferribenzoat.

Von starker Salpetersäure wird die Benzoësäure in Nitrobenzoësäure, $C_6H_4(NO_2)CO_2H$, verwandelt, welche durch Reductionsmittel in Amidobenzoësäure, $C_6H_4(NH_2)CO_2H$, übergeführt wird, ein Körper, in welchem, wie in der Benzoësäure, Wasserstoff durch Metalle vertreten werden kann, der aber auch wie Amidotoluol sich mit Säuren verbindet.

Benzoylchlorid, $C_6H_5.COCl$, ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche man durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Benzoësäure erhält.

Mit Wasser zerfällt dieselbe, ähnlich wie alle Säurechloride, in Salzsäure und Benzoësäure.

Benzoyloxid oder Benzoësäureanhydrid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}O$. Diese Verbindung bildet sich, wenn Benzoylchlorid auf Kaliumbenzoat einwirkt.

Es ist ein fester Körper, der bei 24° schmilzt und bei 310° siedet.

Benzoylperoxid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5CO\\C_6H_5CO\end{matrix}\right\}O_2$, ist eine feste, krystallinische Substanz, welche man durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Baryumdioxyd erhält; beim Erhitzen verpufft dieselbe heftig wie Acetylperoxid.

Hippursäure, $C_8H_9NO_3$. Die Hippursäure findet sich im Harn der Pflanzenfresser. Dieselbe bildet säulenförmige Krystalle, die sich in kochendem Wasser und Weingeist lösen, aber in kaltem Wasser schwer löslich sind; erhitzt man die Hippursäure mit Säuren oder Alkalien, so zerfällt sie in Benzoësäure und Glycocoll. Umgekehrt lässt sich die Hippursäure aus Benzoësäure künstlich darstellen, wenn man Benzamid mit Chloressigsäure erhitzt. Die Hippursäure ist demnach Benzoylamidoessigsäure:

Amidoessigsäure oder Glycocoll	Hippursäure
$CH_2.NH_2$	$CH_2.N(CO.C_6H_5)H$
$\vert$	$\vert$
$CO.OH$	$CO.OH$

Benzoësäure wird beim Durchgang durch den menschlichen oder thierischen Körper vollständig in Hippursäure verwandelt und als solche im Urin ausgeschieden.

Oxybenzylgruppe.

Die Verbindungen dieser Gruppe schliessen sich enge an die Benzyl- und Benzoylverbindungen an, von denen sie sich dadurch unterscheiden, dass sie an der Stelle von Wasserstoff im Benzolreste die Gruppe OH enthalten, und daher zugleich Phenole sind.

Saligenin, $C_6H_4\begin{cases}OH\\CH_2.OH\end{cases}$. Dieser Oxybenzylalkohol ist ein Spaltungsproduct des in den Weidenrinden enthaltenen Salicins, das durch gewisse Fermente in Traubenzucker und Saligenin gespalten wird. Es bildet glänzende Blättchen und seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid tief blau gefärbt.

Salicylaldehyd, $C_6H_4\begin{cases}OH\\COH\end{cases}$. Das flüchtige Oel der Blüthen von *Spiraea ulmaria* und anderer Spiraeaarten besteht hauptsächlich aus diesem Aldehyd, der sich auch bei der Oxydation des Salicins bildet. Man erhält ihn auch leicht durch Einwirkung von Chloroform auf eine alkalische Lösung von Phenol:

$$C_6H_5.OH + CHCl_3 + 3\,NaOH = C_6H_4\begin{cases}OH\\COH\end{cases} + 3\,NaCl + 2\,H_2O.$$

Durch weitere Oxydation geht der Salicylaldehyd in Salicylsäure über und mit Wasserstoff verbindet er sich zu Saligenin.

Salicylsäure, $C_6H_4\begin{cases}OH\\CO_2H\end{cases}$, findet sich neben ihrem Aldehyd in verschiedenen Spiraeaarten und synthetisch erhält

man sie, wenn man Natriumphenat in einem Strom von Kohlendioxid auf 180° erhitzt:

$$2\,C_6H_5.ONa + CO_2 = C_6H_4\begin{cases}ONa\\CO_2Na\end{cases} + C_6H_5.OH.$$

Die Hälfte des Phenols wird also wiedergewonnen.

Die Salicylsäure enthält nur eine Carboxylgruppe, bildet aber, da sie zugleich ein Phenol ist, zwei Reihen von Salzen. Sie krystallisirt in Nadeln oder monoklinen Säulen, schmeckt zusammenziehend säuerlich und ihre wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tiefviolette Färbung. Ihr Methyläther, $C_6H_4(OH)CO_2.CH_3$, bildet den Hauptbestandtheil des Oels von *Gaultheria procumbens.*

Die Salicylsäure wird im Grossen dargestellt und als geschätztes Arzneimittel, sowie wegen ihrer Eigenschaft Gährung und Fäulniss zu verhindern, vielfach verwendet.

Mit Salicylsäure, welche auch Orthooxybenzoësäure genannt wird, sind die beiden folgenden Verbindungen isomer.

Metaoxybenzoësäure bildet sich, wenn man Sulfobenzoësäure mit Aetzkali schmilzt; sie krystallisirt in Nadeln, hat einen süssen Geschmack und wird von Eisenchlorid nicht gefärbt.

Paraoxybenzoësäure entsteht beim Schmelzen gewisser Substitutionsproducte der Benzoësäure, sowie verschiedener Gummiharze mit Kali. Sie ist ziemlich leicht in Wasser löslich und giebt mit Eisenchlorid einen gelben Niederschlag.

Alle drei Oxybenzoësäuren zerfallen beim Erhitzen mit Kalk in Phenol und Kohlendioxid. Diese Zersetzung findet bei der Salicylsäure auch schon statt, wenn man sie über den Schmelzpunkt erhitzt, bei der Parasäure aber nur theilweise, und die Metasäure kann unzersetzt sublimirt werden.

Protocatechusäure oder Dioxybenzoësäure, $C_6H_3\begin{cases}(OH)_2\\CO_2H\end{cases}$, entsteht beim Schmelzen verschiedener Gummiharze und Pflanzenextracte, wie Catechu, mit Aetzkali, und durch dieselbe Reaction auch aus Substitutionsproducten der Meta- und Paraoxybenzoësäure. Sie krystallisirt in glänzenden Nadeln, und ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Ihr Aldehyd, $C_6H_3\begin{cases}(OH)_2\\COH\end{cases}$, bildet sich bei der Einwirkung von Chloroform auf eine alkalische Lösung von Pyrocatechin:

$$C_6H_4\,(OH)_2 + CHCl_3 + H_2O = C_6H_3(OH)_2COH + 3\,HCl.$$

Behandelt man auf dieselbe Weise Methylpyrocatechin (s. S. 399), so erhält man Methylprotocatechualdehyd oder Vanillin, $C_6H_3\begin{cases}OCH_3\\OH\\COH\end{cases}$, welches in weissen Nadeln krystallisirt und in der Vanille fertig gebildet enthalten ist. Man gewinnt dasselbe jetzt auch künstlich aus dem Cambialsaft der Kiefern und anderer Nadelhölzer, welche Coniferin, $C_{16}H_{22}O_8$, enthalten; dasselbe zerfällt in wässeriger Lösung durch das Ferment der Mandeln in Zucker und Coniferylalkohol:

$$C_{16}H_{22}O_8 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_3\begin{cases}C_3H_4OH\\OCH_3\\OH\end{cases}$$

Der letztere wird durch verdünnte Chromsäurelösung zu Vanillin oxydirt, das durch weitere Oxydation in Methylprotocatechusäure übergeht.

Gallussäure oder Trioxybenzoësäure, $C_6H_2(OH)_3CO_2H$, ist in den Galläpfeln enthalten und entsteht, wenn man Dijodsalicylsäure oder Bromprotocatechusäure mit Aetzkali schmilzt. Sie bildet weisse Nadeln und giebt mit Eisenchlorid einen schwarzblauen Niederschlag. Beim Erhitzen zerfällt sie in Pyrogallol oder Trioxybenzol, $C_6H_3(OH)_3$, welches gewöhnlich Pyrogallussäure genannt wird und in weissen Nadeln krystallisirt; seine Lösung in Alkalien zieht an der Luft rasch Sauerstoff an und färbt sich dunkel; es wird daher manchmal in der Gasanalyse benutzt. Seine Anwendung in der Photographie beruht darauf, dass es die Salze der edelen Metalle leicht reducirt. Mit Eisenchlorid giebt es eine rothe und mit Eisenvitriol eine blaue Färbung.

Neben Gallussäure enthalten die Galläpfel, wie auch viele andere Pflanzentheile, Tannin oder Gerbsäure, $C_{14}H_{10}O_9$. Es ist ein glänzendes, amorphes Pulver, das sehr zusammenziehend schmeckt und mit Eisenchlorid eine schwarzblaue Fällung giebt. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es unter Aufnahme von Wasser in zwei Molecüle Gallussäure gespalten, und umgekehrt kann Gallussäure durch Wasser entziehende Mittel in Tannin verwandelt werden, welches daher Digallussäure genannt wird und wahrscheinlich folgende Constitution hat:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_2(OH)_3CO\\C_6H_2(OH)_2CO_2H\end{matrix}\right\}O.$$

Verbindungen mit 8 Atomen Kohlenstoff.

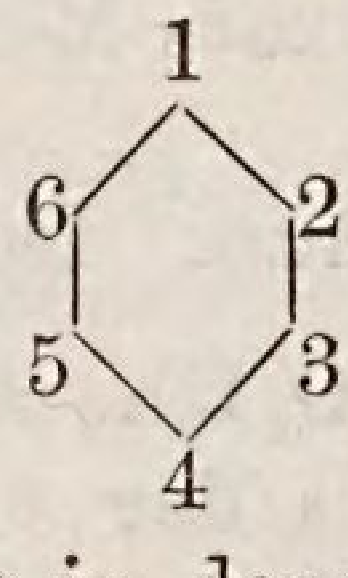
Dimethylbenzol oder **Xylol**, $C_6H_4(CH_3)_2$. Aus Steinkohlentheer erhält man durch fractionirte Destillation eine gegen 140⁰ siedende Flüssigkeit, welche Xylol genannt wird und ein Gemisch von drei isomeren Dimethylbenzolen ist, welche, da sie bei beinahe derselben Temperatur sieden, nur auf Umwegen getrennt werden können. Man kann dieselben auch durch Synthese rein darstellen.

Paraxylol erhält man, wenn man mit Natrium auf eine Mischung von krystallisirtem Dibrombenzol und Methyljodid einwirkt; es ist eine bei 136⁰ siedende Flüssigkeit.

Metaxylol siedet bei 138⁰ und **Orthoxylol** bei 140⁰; dieselben bilden sich, wenn die isomeren Säuren $C_6H_3(CH_3)_2CO_2H$ (s. S. 412) mit Kalk destillirt werden.

Im Vorhergehenden haben wir schon gesehen, dass die Substitutionsproducte des Benzols, welche an der Stelle von zwei Wasserstoffatomen zwei andere Elemente oder Radicale enthalten, in drei verschiedenen Modificationen existiren, wie die drei Dioxybenzole: Pyrocatechin, Resorcin und Hydrochinon, die drei Oxybenzoësäuren, die drei Dimethylbenzole u. s. w.

Die Isomerie dieser Disubstitutionsproducte lässt sich durch die Annahme erklären, dass die zwei Wasserstoff vertretenden Gruppen eine verschiedene Stellung im Benzolkern einnehmen. Stellt man den letzteren als ein Sechseck dar, dessen Ecken die Kohlenstoffatome einnehmen, so sieht man, dass z. B. drei verschiedene Dibrombenzole, $C_6H_4Br_2$, existiren können:



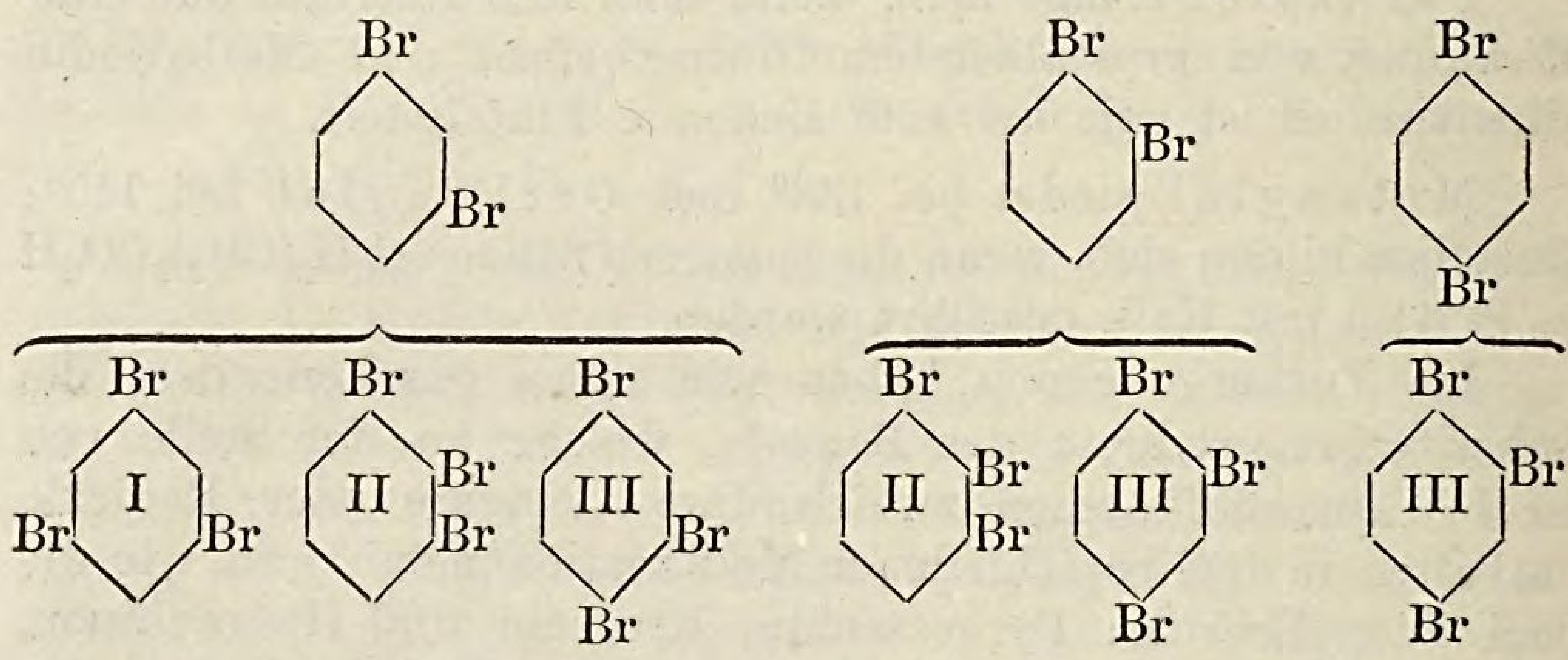
Die Bromatome nehmen in denselben die folgenden Stellungen ein:

(*a*) 1,2 (*b*) 1,3 (*c*) 1,4.

Weitere Fälle sind nicht möglich, da 1,6 mit *a* und 1,5 mit *b* zusammenfällt. Man kann aber nicht nur erklären,

warum drei isomere Disubstitutionsproducte existiren, sondern auch die Stellung der Wasserstoff ersetzenden Atome bestimmen.

Von den drei Dibrombenzolen ist das eine flüssig und siedet bei 219,5^0; das zweite bildet Krystalle, welche schon bei 1^0 schmelzen und bei 224^0 sieden, während das dritte erst bei 89^0 schmilzt und bei 218,5^0 siedet. Ersetzt man in diesen noch einmal Wasserstoff durch Brom, so erhält man drei Tribrombenzole, $C_6H_3Br_3$, und zwar entstehen alle drei aus dem ersten; das zweite dagegen bildet nur zwei und das letzte nur eins derselben. Hieraus folgt, dass die Bromatome im ersten die Stellung 1,3, im zweiten 1,2, in dem letzten 1,4 einnehmen, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:



In ähnlicher Weise ist nun auch die Constitution anderer Disubstitutionsproducte ermittelt worden; man unterscheidet dieselben als Para- (1,4), Meta- (1,3) und Ortho- (1,2) Verbindungen. Die im Vorhergehenden beschriebenen, sowie andere noch zu beschreibende gehören folgenden Reihen an:

	Para-	Meta-	Ortho-
Dioxybenzole	Hydrochinon	Resorcin	Pyrocatechin
Oxybenzoësäuren	Paraoxybenzoësäure	Metaoxybenzoësäure	Salicylsäure
Phtalsäuren	Terephtalsäure	Isophtalsäure	Phtalsäure.

Phtalsäuren, $C_6H_4(CO_2H)_2$. Diese zweibasischen Säuren entstehen bei der Oxydation der entsprechenden drei Xylole sowie aller anderen aromatischen Verbindungen, welche an der Stelle von zwei Atomen Wasserstoff des Benzols kohlenstoffhaltige Radicale enthalten. Diese Reactionen werden deshalb häufig benutzt, um die Constitution solcher Verbindungen festzustellen.

Die gewöhnliche Phtalsäure, welche im Grossen durch Oxydation von Naphtalin dargestellt wird, krystallisirt aus kochendem Wasser in grossen Prismen. Sie schmilzt bei 185° und zerfällt bei der Destillation in Wasser und das Anhydrid $C_8H_4O_3$.

Terephtalsäure ist ein weisses, in Wasser fast unlösliches Pulver, das beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, sublimirt.

Isophtalsäure krystallisirt aus heissem Wasser in dünnen, langen Nadeln, welche über 300° schmelzen und ohne Zersetzung sublimiren.

Aethylbenzol, $C_6H_5.C_2H_5$, ist eine bei 134° siedende, dem Benzol ähnliche Flüssigkeit, die durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Brombenzol und Aethylbromid erhalten wird; wirkt man mit reinem Brom darauf ein, so bildet sich Styrolylbromid, $C_6H_5.C_2H_4Br$, aus dem durch doppelte Zersetzung leicht andere Styrolylverbindungen erhalten werden können.

Weingeistige Kalilauge verwandelt das Bromid in Aethenylbenzol oder Styrolen, $C_6H_5.C_2H_3$, welches auch im flüssigen Storax enthalten ist. Es ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit, die ähnlich wie die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe sich mit den Elementen der Chlorgruppe verbindet. Erhitzt man Styrolendibromid mit weingeistiger Kalilauge, so bildet sich Acetenylbenzol oder Phenylacetylen, $C_6H_5.C_2H$, eine bei 140° siedende Flüssigkeit, die dem Acetylen analog Metallverbindungen, wie $C_6H_5.C_2Na$, u. s. w. bildet.

Verbindungen mit 9 Atomen Kohlenstoff.

Trimethylbenzole, $C_6H_3(CH_3)_3$. Im Steinkohlentheer sind zwei isomere Kohlenwasserstoffe von dieser Constitution enthalten. Das eine, Mesitylen genannt, wird leicht rein erhalten, wenn man Aceton, $CH_3.CO.CH_3$, mit Schwefelsäure erhitzt, wobei Wasser gebildet wird, und die drei Reste $CH_3.C.CH$ sich vereinigen, gerade wie drei Molecüle Acetylen sich zu Benzol condensiren. Hieraus folgt, dass die drei Methylgruppen im Mesitylen die symmetrische Stellung 1.3.5 haben. Das Mesitylen riecht eigenthümlich

aromatisch und siedet bei 163°. Mit verdünnter Salpetersäure gekocht geht es in Mesitylensäure über, $C_6H_3(CO_2H)(CH_3)_2$. Der zweite Kohlenwasserstoff, das Pseudocumol, entsteht auch durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Brommethyltoluol und Methyljodid; es siedet bei 166°. Bei der Oxydation liefert es zwei isomere Xylylsäuren, $C_6H_3(CO_2H)(CH_3)_2$, von denen die eine, mit Kalk destillirt, Isoxylol und die andere Orthoxylol liefert.

Cumol oder Propylbenzol, $C_6H_5 . C_3H_7$, ist eine bei 151° siedende Flüssigkeit, welche im römischen Kümmelöl enthalten ist.

Anethol, $C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\C_3H_5\end{cases}$, ist der Hauptbestandtheil des Anisöls, Fenchelöls und ähnlicher Oele. Es bildet weisse glänzende Schuppen, schmilzt bei 20° und siedet bei 225°; durch Oxydation geht es in Methylparaoxybenzaldehyd oder Anisaldehyd, $C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\COH\end{cases}$, und in Anissäure, $C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CO.OH\end{cases}$, über. Erhitzt man letztere mit Aetzkali, so bildet sich Methylalkohol und Paraoxybenzoësäure.

Eugenol, $C_6H_3\begin{cases}OH\\OCH_3\\C_3H_5\end{cases}$, ist neben dem Kohlenwasserstoffe, $C_{10}H_{16}$, im Nelkenöl enthalten; es ist eine bei 253° siedende Flüssigkeit, die aromatisch riecht, brennend scharf schmeckt und sich wie das Phenol in Alkalien auflöst.

Cinnamylalkohol oder Phenylallylalkohol, $C_6H_5 . C_3H_4 . OH$, findet sich als Zimmtsäureäther im flüssigen Storax und wird daraus durch Erhitzen mit Kalilauge erhalten. Er bildet farblose glänzende Nadeln, schmilzt bei 33°, siedet bei 250° und riecht nach Hyacinthen; durch Oxydation geht er in Zimmtaldehyd über. Der Storax enthält ausserdem noch den Zimmtsäureäther des Phenylpropylalkohols. Der letztere ist eine bei 235° siedende Flüssigkeit.

Cinnamaldehyd, $C_6H_5 . C_2H_2 . COH$, bildet den Hauptbestandtheil des Zimmt- und Cassiaöles; es ist ein farbloses, stark nach Zimmt riechendes Oel, welches an der Luft sich zu Zimmtsäure oxydirt.

Zimmtsäure oder Phenylacrylsäure, $C_6H_5.C_2H_2.CO_2H$, findet sich im Storax, im Peru- und Tolubalsam und in gewissen

Sorten von Benzoë. Synthetisch erhält man diese Säure, wenn man Benzylenchlorid mit Natriumacetat erhitzt:

$$C_6H_5.CHCl_2 + 2\,CH_3.CO_2Na = C_6H_5.CH{=}CH.CO_2H + CH_3.CO_2H + 2\,NaCl.$$

Die Zimmtsäure ist der Benzoësäure sehr ähnlich und schmilzt bei 133°; oxydirende Körper führen sie in Bittermandelöl oder Benzoësäure über und freiwerdender Wasserstoff verwandelt sie in Phenylpropionsäure, $C_6H_5.C_2H_4.CO_2H$, welche aus Wasser in langen, feinen Nadeln krystallisirt.

Cinnameïn oder Benzylcinnamat, $\left.\begin{matrix}C_6H_5.C_3H_2O\\C_6H_5.CH_2\end{matrix}\right\}O$, findet sich im Peru- und Tolubalsam und krystallisirt in kleinen Prismen, die sehr angenehm riechen.

Styracin oder Cinnamylcinnamat, $\left.\begin{matrix}C_6H_5.C_3H_2O\\C_6H_5.C_3H_4\end{matrix}\right\}O$, ist ein Bestandtheil des Storax und bildet farblose Nadeln.

Melilotsäure, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\C_2H_4.CO_2H\end{matrix}\right.$, kommt im Steinklee vor und steht in derselben Beziehung zur Phenylpropionsäure, wie Salicylsäure zur Benzoësäure (Phenylameisensäure). Neben dieser Säure enthält der Steinklee die wasserstoffärmere Cumarsäure oder Oxyzimmtsäure, $C_6H_4(OH)C_2H_2.CO_2H$, die durch Natriumamalgam und Wasser in Melilotsäure übergeführt wird.

Cumarin, $C_9H_6O_2$, ist ein Bestandtheil des Waldmeisters, der Tonkabohnen, des Ruchgrases, Steinklees und anderer Pflanzen. Es krystallisirt aus heissem Wasser in grossen, glänzenden Prismen und hat einen sehr angenehmen, aromatischen Geruch. Mit concentrirter Kalilauge erhitzt geht es unter Wasseraufnahme in Cumarsäure über und ist folglich das Anhydrid dieser Säure. Synthetisch ist es erhalten worden durch Erhitzen der Natriumverbindung des Salicylaldehyds mit Essigsäureanhydrid, wobei Natriumacetat entsteht, während die andere Acetylgruppe sich mit dem Aldehydreste unter Austritt von Wasser zu Cumarin verbindet:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}O\\CHO\end{matrix}\right. + \begin{matrix}CO\\|\\CH_3\end{matrix} = C_6H_4\left\{\begin{matrix}O\text{——}CO\\ \quad\;\;|\\CH{=}CH\end{matrix}\right. + H_2O.$$

Tyrosin, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\C_2H_3(NH_2)CO_2H\end{matrix}\right.$, ist ein Zersetzungsproduct der Eiweisskörper, Federn, Haare, Horn u. s. w. und

auch in altem Käse und der Cochenille enthalten; es krystallisirt aus kochendem Wasser in feinen Nadeln. Beim vorsichtigen Erhitzen verwandelt es sich unter Austritt von Kohlendioxyd in Oxyphenyläthylamin, $C_6H^4\begin{cases}OH\\C_2H_4.NH_2\end{cases}$, eine starke Base, die zugleich ein Phenol ist.

Verbindungen mit 10 bis 12 Atomen Kohlenstoff.

Tetramethylbenzol oder Durol, $C_6H_2(CH_3)_4$, ist nicht im Steinkohlentheer enthalten; man erhält es durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Brompseudocumol und Methyljodid. Das Durol krystallisirt aus Alkohol in compacten, monoklinischen Krystallen; es schmilzt bei 80⁰ und siedet bei 190⁰. Aus Brommesitylen und Methyljodid hat man ein flüssiges Tetramethylbenzol erhalten.

Methylpropylbenzol oder Cymol, $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\end{cases}$, findet sich im römischen Kümmelöl, im Thymianöl und in anderen ähnlichen Oelen zusammen mit dem entsprechenden Phenol (Thymol) und Aldehyd (Cuminol). Das Cymol riecht aromatisch, siedet bei 175⁰ und wird von Chromsäure zu Terephtalsäure oxydirt. Es ist isomer mit Aethylisoxylol und Diäthylbenzol, welche synthetisch dargestellt worden sind.

Thymol, $C_6H_3(OH)\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\end{cases}$, bildet tafelförmige Krystalle, welche bei 44⁰ schmelzen; es siedet bei 230⁰ und riecht angenehm nach Thymian.

Mellithsäure oder Honigsteinsäure, $C_6(CO.OH)_6$. Das Aluminiumsalz dieser Säure, $C_6(CO.O)_6Al_2 + 18H_2O$, findet sich als Honigstein in grossen, gelben Quadratoctoëdern in einigen Braunkohlenlagern. Die Mellithsäure krystallisirt in weissen Nadeln und schmeckt stark sauer, mit Kalk destillirt zerfällt sie in Benzol und Kohlendioxid:

$$C_6(CO.OH)_6 = C_6H_6 + 6CO_2.$$

Mellithsäure bildet sich auch neben Oxalsäure und anderen Körpern, wenn man reine Holzkohle mit einer alkalischen Lösung von Kaliumpermanganat oxydirt.

Verbindungen, welche den Benzolkern zwei- oder dreimal enthalten.

Diphenyl, $C_{12}H_{10}$, entsteht, wenn man Benzoldampf durch eine glühende Röhre leitet:

$$\begin{matrix} C_6H_6 \\ C_6H_6 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} + H_2.$$

Es krystallisirt in farblosen, eigenthümlich riechenden Blättern, schmilzt bei 79,5°, siedet bei 240° und bildet sich auch durch Einwirkung von Natrium auf Brombenzol, und Parabromtoluol liefert bei derselben Reaction Ditolyl, $C_{14}H_{14}$, das bei 121° schmilzt und isomer ist mit Dibenzyl oder Diphenyläthan, welches durch Behandlung von Benzylchlorid mit Natrium entsteht und bei 52° schmilzt. Der Isomerismus dieser zwei Körper ergiebt sich aus folgenden Formeln:

Ditolyl	Dibenzyl
$\begin{matrix} C_6H_4.CH_3 \\ \vert \\ C_6H_4.CH_3 \end{matrix}$	$\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ \vert \\ C_6H_5.CH_2 \end{matrix}$

Tolylen oder Diphenyläthylen, $C_{14}H_{12}$, entsteht leicht durch trockene Destillation von Benzylsulfid:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5.CH_2 \end{matrix}\!\!>S = \begin{matrix} C_6H_5.CH \\ \| \\ C_6H_5.CH \end{matrix} + H_2S.$$

Es krystallisirt aus Weingeist in Blättern, welche bei 120° schmelzen. Wie Aethylen verbindet es sich direct mit den Elementen der Chlorgruppe; das Dibromid, $C_{14}H_{12}Br_2$, welches bei 237° schmilzt und durch Erhitzen mit weingeistiger Kalilauge in Tolan oder Diphenylacetylen, $C_6H_5.C{\equiv}C.C_6H_5$, übergeht, das lange Prismen bildet, welche bei 60° schmelzen.

Diphenylbenzol, $C_6H_4(C_6H_5)_2$, entsteht neben Diphenyl, wenn Benzol durch Hitze zersetzt wird, und bildet sich auch, wenn man Natrium auf ein Gemisch von Monobrombenzol und Paradibrombenzol einwirken lässt. Es bildet farblose Krystalle, schmilzt bei 205° und siedet gegen 400°.

Triphenylmethan, $CH(C_6H_5)_3$, erhält man durch die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Chloroform und Benzol, wobei folgende eigenthümliche Reaction eintritt:

$$Al_2Cl_6 + C_6H_6 = Al_2Cl_5C_6H_5 + HCl$$
$$3\,Al_2Cl_5C_6H_5 + CHCl_3 = 3\,Al_2Cl_6 + CH(C_6H_5)_3.$$

Es krystallisirt aus heissem Weingeist in glänzenden Blättchen, welche bei 92° schmelzen. Durch Oxydation geht es in Triphenylcarbinol, $(C_6H_5)_3COH$, über, das harte sechsseitige Prismen bildet, die bei 157° schmelzen.

Rosanilinfarben.

Das Anilinroth oder Fuchsin wurde früher durch Erhitzen von Arsensäure mit einem Gemisch von Anilin und den zwei Toluidinen dargestellt und wird auch noch jetzt so gewonnen. Dem Product haftet aber hartnäckig Arsen an, und man hat sich daher bemüht, eine andere Methode für seine Darstellung zu finden, was auch gelungen ist. Die drei Basen werden zusammen mit den entsprechenden Nitroverbindungen, Eisen und Salzsäure erhitzt. Das käufliche Product ist ein Gemisch der chlorwasserstoffsauren Salze zweier homologen Basen:

Pararosanilin $C_{19}H_{18}N_3(OH)$
Rosanilin $C_{20}H_{20}N_3(OH)$

Die erstere ist auch aus Triphenylcarbinol erhalten worden; Salpetersäure führt es in die Trinitroverbindung über, welche durch Reduction in Pararosanilin verwandelt wird, dasselbe ist also Triamidotriphenylcarbinol, $HO.C(C_6H_4.NH_2)_3$, während Rosanilin, welches im käuflichen Product vorherrscht, das Derivat eines Diphenyltolylmethans, $CH(C_6H_5)_2C_6H_4.CH_3$, ist.

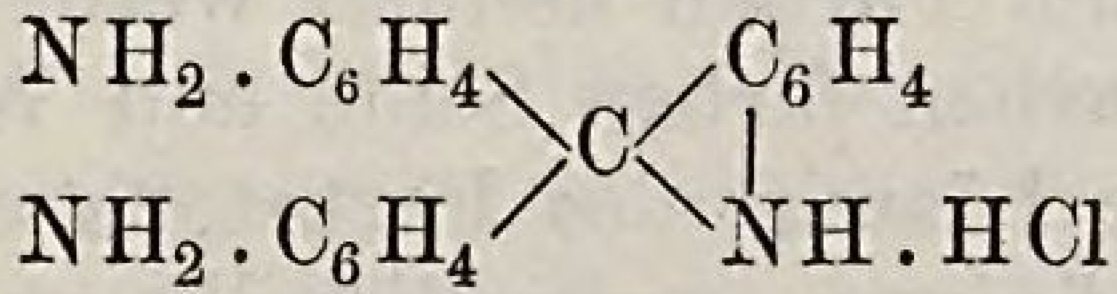
Pararosanilin bildet sich auch durch Oxydation eines Gemisches von Anilin und festem Toluidin:

$$2\,C_6H_7N + C_7H_9N + 3\,O = C_{19}H_{19}N_3O + 2\,H_2O,$$

das flüssige Pseudotoluidin dagegen liefert Rosanilin:

$$C_6H_7N + 2\,C_7H_9N + 3\,O = C_{20}H_{21}N_3O + 2\,H_2O.$$

Die freien Basen sind farblose, krystallinische Körper, welche sich mit Säuren zu Salzen vereinigen, die Krystalle bilden, welche einen goldgrünen Reflex zeigen und sich in Wasser oder Weingeist mit prachtvoll rother Farbe lösen. Bei der Bildung der Salze tritt ein Molecül Wasser aus und das salzsaure Pararosanilin hat daher folgende Constitution:



Erhitzt man es mit Natronlauge, so wird es farblos, indem sich wieder die Base bildet.

Reducirende Körper führen die Rosaniline in farblose *Leucaniline* über, deren Salze ebenfalls nicht gefärbt sind. *Paraleucanilin*, $CH(C_6H_4.NH_2)_3$, entsteht auch, wenn man Triphenylmethan mit Salpetersäure behandelt und das Product der Reduction unterwirft; es ist demnach *Triamidotriphenylmethan*.

Durch Erhitzen von Rosanilin mit Methylalkohol und Methylchlorid wird der Wasserstoff der Amidogruppen durch Methyl ersetzt und man erhält *Hofmann's Violette*, welche um so tiefer blau sind, je mehr Wasserstoff ersetzt ist.

Die *Pariser Violette* werden durch Oxydation von Methylanilin und Dimethylanilin erhalten. Sie sind Derivate des Pararosanilins. Reines Dimethylanilin liefert *Pentamethylpararosanilin*, dessen salzsaures Salz, $C_{19}H_{12}(CH_3)_5N_3 . ClH$, kupferrothglänzende Krystalle bildet, welche sich in Wasser mit tief violettblauer Farbe lösen. Versetzt man die Lösung mit etwas Zucker, so erhält man eine schöne Tinte.

Anilingrün oder *Methylgrün*, $C_{19}H_{11}(CH_3)_6N_3Cl_2$, erhält man durch Erhitzen der letzteren Verbindung mit Methylchlorid und Holzgeist. Es bildet kupferglänzende Prismen und färbt blaugrün; das schwerlösliche Picrat erzeugt ein schönes, reines Grün auf Seide.

Erhitzt man Rosanilin mit Anilin und Benzoësäure oder anderen organischen Säuren, so bilden sich die *Phenylrosani-*

line, indem unter Entweichen von Ammoniak Wasserstoff durch Phenyl ersetzt wird, wodurch violette bis blaue Farbstoffe erzeugt werden. Das Hydrochlorat des Triphenylrosanilins, $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3 . HCl$, ist ein bräunliches Krystallpulver, welches wenig in Wasser, leichter in Weingeist mit rein blauer Farbe löslich ist und auf Seide oder Wolle eine blaue Färbung erzeugt, welche auch bei künstlichem Lichte rein blau erscheint, weshalb es auch Nachtblau genannt wird. Schwefelsäure verwandelt es in die leicht lösliche Sulfonsäure, $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_2(C_6H_4 . SO_3H)N_3$, deren Natriumsalz im Handel als lösliches Anilinblau oder Alkaliblau vorkommt.

Auch die anderen Rosanilinfarben bilden Sulfonsäuren, welche ebenfalls zum Färben benutzt werden.

Die Rosanilinfarben färben Seide und Wolle direct, wenn man diese in eine Lösung des Farbstoffs eintaucht. Um sie auf Baumwolle zu fixiren, muss dieselbe erst gebeizt werden. Man bringt sie zuerst in eine Lösung von Gerbsäure und dann in eine von Brechweinstein, wodurch gerbsaures Antimon in der Faser niedergeschlagen wird, welches sich mit den Farbstoffen zu unlöslichen Verbindungen vereinigt.

Phenolfarben.

Dieselben entstehen durch Erhitzen verschiedener Phenole mit zweibasischen Säuren.

Aurin oder Corallin, $C_{19}H_{14}O_3$. Dieser Farbstoff, welcher Seide und Wolle schön orange färbt, wird durch Erhitzen von Oxalsäure mit Schwefelsäure und Phenol erhalten. Das Handelsproduct ist eine rothe Masse mit grünem Metallglanz; der reine Farbstoff bildet rothe, lebhaft glänzende Krystalle mit blauem Flächenschimmer. In Wasser ist es schwer löslich, leicht aber in Essigsäure und Weingeist, welche es mit gelbrother Farbe, und in Alkalien, die es mit fuchsinrother Farbe lösen. Erhitzt man es mit Ammoniak unter Druck, so geht es in Pararosanilin über, und verwandelt man letzteres in eine Diazoverbindung und erhitzt mit Wasser, so entsteht wieder Aurin. Mit Wasserstoff vereinigt es sich zu Leukaurin, $C_{19}H_{16}O_3$, das grosse, farblose Prismen bildet.

Grosse Aehnlichkeit mit Aurin hat die Rosolsäure, $C_{20}H_{16}O_3$, welche man durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Rosanilin und Kochen des Productes mit Wasser erhält.

Fluoresceïn, $C_{20}H_{12}O_5$, entsteht beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Resorcin; es bildet braune Krystalle, die sich in Alkalien mit braunrother Farbe lösen; selbst die äusserst verdünnte Lösung zeigt eine prachtvolle, grüne Fluorescenz. Mit frei werdendem Wasserstoff verbindet es sich zu farblosem Fluorescin, $C_{20}H_{14}O_5$. Durch Einwirkung von Brom erhält man Tetrabromfluoresceïn, $C_{20}H_8Br_4O_5$, dessen Kaliumverbindung ein schön rother Farbstoff ist und im Handel als Eosin vorkommt; seine Lösung fluorescirt bräunlich grün. Die entsprechende Jodverbindung hat ähnliche Eigenschaften.

Einige in der Natur vorkommende Farbstoffe gehören ihrem Verhalten nach ebenfalls zu dieser Classe.

Brasilin, $C_{16}H_{14}O_5$, ist ein farbloser Körper, welcher schön krystallisirt, einen süssen Geschmack hat und im Brasilienholz und anderen rothen Farbhölzern vorkommt; durch Oxydation, namentlich in Gegenwart von Alkalien, geht er leicht in Brasileïn, $C_{16}H_{12}O_5$, über, dessen alkalische Lösung schön roth gefärbt ist. Beim Erhitzen zersetzt es sich, wobei sich eine reichliche Menge von Resorcin bildet.

Hämatoxylin, $C_{16}H_{14}O_6$, kommt im Blauholz vor und ist dem Brasilin sehr ähnlich; durch Oxydation geht es in Hämateïn, $C_{16}H_{12}O_6$, über, das sich in Alkalien mit blauvioletter Farbe löst; schmilzt man es mit Aetzkali, so entsteht Pyrogallol.

Indigogruppe.

Indigotin oder Indigoblau, $C_{16}H_{10}N_2O_2$, ist der Hauptbestandtheil des Indigos, der aus verschiedenen Pflanzen, namentlich Indigoferaarten, gewonnen wird. Dieselben werden mit Wasser übergossen einige Zeit stehen gelassen, wobei Gährung eintritt und eine gelbe Lösung entsteht, aus der sich bei Luftzutritt Indigo niederschlägt. Indigoblau erhält man auch synthetisch aus Zimmtsäure (s. S. 412), indem man sie in Orthonitrozimmtsäure verwandelt und diese mit Brom verbindet.

Durch Einwirkung von Aetznatron erhält man aus dieser Verbindung Orthonitrophenylpropiolsäure:

$$C_6H_4(NO_2)CHBr.CHBr.CO_2H = C_6H_4(NO_2)C{\equiv}C.CO_2H + 2HBr.$$

Behandelt man deren alkalische Lösung mit Traubenzucker oder anderen Reductionsmitteln, so entsteht Indigotin:

$$2C_9H_5NO_4 + 2H_2 = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2H_2O + 2CO_2.$$

Man benutzt diese Reaction im Kattundruck.

Das Indigotin verflüchtigt sich beim Erhitzen als purpurrother Dampf, der sich in purpurfarbenen Prismen condensirt; auch aus kochendem Anilin kann es in Krystallen erhalten werden. Wird es mit Aetzkali destillirt, so entsteht Anilin:

$$C_{16}H_{10}N_2O_2 + 8KOH + 2H_2O = 2C_6H_7N + 4K_2CO_3 + 4H_2.$$

Löst man Indigo in concentrirter Schwefelsäure, so erhält man eine blaue Lösung, aus der sich beim Verdünnen mit Wasser Flocken abscheiden, welche aus Indigotinmonosulfonsäure oder Indigopurpursäure, $C_{16}H_9N_2O_2SO_3H$, bestehen. Dieselbe ist in reinem Wasser, aber nicht in verdünnten Säuren löslich und bildet purpurrothe Salze.

Die Flüssigkeit, aus der diese Säure gefällt worden ist, enthält Indigodisulfonsäure oder Indigodischwefelsäure, $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3H)_2$, welche blaue Salze bildet. Der sogenannte Indigocarmin ist das Natriumsalz derselben. Die Indigosulfonsäuren finden in der Wollenfärberei Verwendung, sind aber jetzt ziemlich durch die violetten und blauen Rosanilinfarben verdrängt.

Indigoweiss oder Hydroindigotin, $C_{16}H_{12}N_2O_2$. In Gegenwart von reducirenden Körpern nimmt Indigoblau Wasserstoff auf und verwandelt sich in Indigoweiss, das in Alkalien sich mit gelblicher Farbe löst. Man benutzt diese Eigenschaft in der Färberei zur Bereitung der Indigoküpe. In einem verschlossenen Gefässe mischt man 1 Theil Indigo, 2 Theile Eisenvitriol, 3 Theile gelöschten Kalk und 200 Theile Wasser und lässt einige Zeit stehen. Die zu färbende Baumwolle wird dann in diese Lösung eingetaucht und hierauf an die Luft gehängt, wodurch sie sich echt blau färbt, indem das Indigoweiss zu Indigoblau oxydirt wird, welches sich in den Gewebefasern niederschlägt. Um Wolle zu färben, benutzt man eine andere Küpe; statt Kalk wendet man Potasche oder Soda an und als Reductionsmittel benutzt man Kleie, Melasse oder andere Kör-

per, welche leicht Buttergährung erzeugen, bei der Wasserstoff frei wird, welcher Indigoweiss bildet.

Isatin, $C_8H_5NO_2$, bildet sich beim Erhitzen von Indigo mit Salpetersäure; es krystallisirt aus Wasser in glänzenden gelbrothen Prismen und wird durch salpetrige Säure in Nitrosalicylsäure verwandelt. Reducirende Körper führen es in Oxindol, C_8H_7NO, über, welches, mit Zinkstaub erhitzt, in Indol, C_8H_7N, übergeht, ein krystallinischer Körper, der eigenthümlich unangenehm riecht und eine schwache Base ist. Indol entsteht auch, wenn man Nitrozimmtsäure mit Aetzkali und Eisenfeile erhitzt, oder Aethylanilin durch eine rothglühende Röhre leitet:

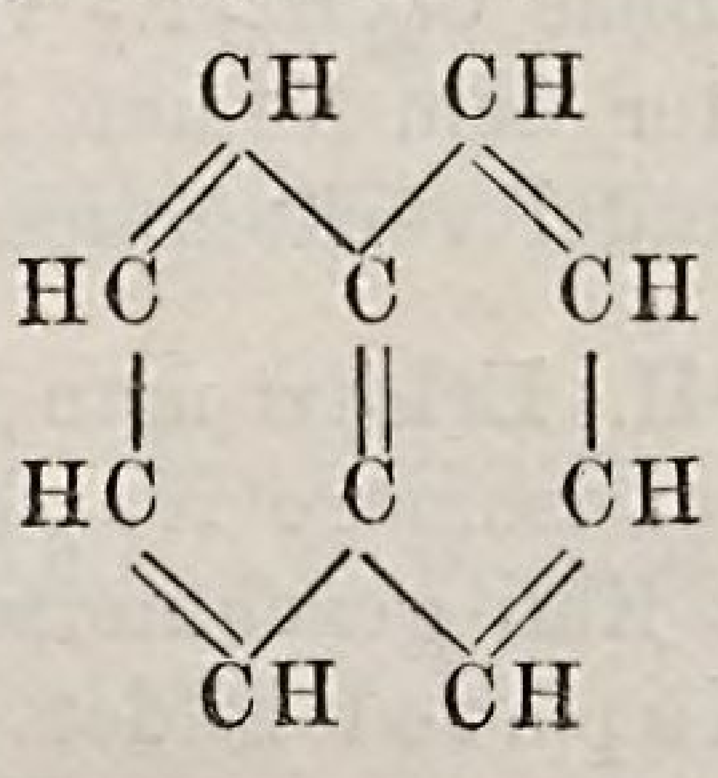
$$C_6H_5 - N{<}{}^{CH_2 - CH_3}_{H} = C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{N}{>}CH + 2H_2$$

Indol ist auch ein Product der pancreatischen Verdauung und daher im Darmsafte und in den Excrementen enthalten. Setzt man Indol der Einwirkung von ozonhaltigem Sauerstoff aus, so entsteht wieder Indigoblau.

Naphtalingruppe.

Naphtalin, $C_{10}H_8$, ist ein Hauptbestandtheil des Steinkohlentheers und bildet sich bei der trocknen Destillation vieler Kohlenstoffverbindungen namentlich dann, wenn die Destillationsproducte zum Glühen erhitzt werden; selbst Alkohol und Essigsäure liefern etwas Naphtalin, wenn man ihre Dämpfe durch glühende Röhren leitet. Naphtalin krystallisirt in grossen glänzenden Blättern; es schmilzt bei 80° und siedet bei 217°, sublimirt aber schon bei niedriger Temperatur; es riecht eigenthümlich und hat einen brennenden Geschmack.

In seinem chemischen Verhalten zeigt das Naphtalin die grösste Aehnlichkeit mit Benzol und seine Constitution lässt sich wie folgt graphisch darstellen:



Das Naphtalin besteht hiernach aus zwei Benzolkernen, welche zwei Kohlenstoffatome gemeinschaftlich besitzen.

Durch Oxydation geht das Naphtalin in Phtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$, über. Man kann nun diese Säure sich auf zweierlei Art aus Naphtalin entstanden denken; nämlich, indem einmal der eine und dann der andere Benzolkern oxydirt wird. Einen solchen Versuch kann man natürlich mit Naphtalin selbst nicht anstellen, weil man kein Mittel hat, die zwei Benzolkerne von einander zu unterscheiden; man muss daher zuerst in der einen Gruppe Wasserstoff substituiren und dann durch geeignete Versuche ermitteln, welcher Kern zerstört wird. Durch Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure auf Binitronaphtol, $C_{10}H_5(NO_2)_2OH$, bildet sich Dichlornaphtochinon, $C_{10}H_4Cl_2O_2$, welches durch Oxydation ebenfalls Phtalsäure liefert, woraus hervorgeht, dass Chlor und Sauerstoff mit den vier Kohlenstoffatomen verbunden sind, welche oxydirt werden und dem Chinon daher die Formel $C_6H_4 . C_4Cl_2O_2$ zukommt. Wirkt man darauf mit Phosphorpentachlorid ein, so wird der Sauerstoff sowohl als ein Atom Wasserstoff durch Chlor ersetzt und es entsteht Pentachlornaphtalin, $C_6H_3Cl . C_4Cl_4$, welches bei der Oxydation nicht Monochlorphtalsäure, sondern Tetrachlorphtalsäure, $C_6Cl_4(CO_2H)_2$, giebt, und folglich ist in diesem Falle der andere Benzolkern zerstört worden.

α-Nitronaphtalin, $C_{10}H_7 . NO_2$, bildet sich beim Erwärmen von Naphtalin mit concentrirter Salpetersäure; es krystallisirt aus Weingeist in hellgelben Säulen, die bei 43° schmelzen.

α-Amidonaphtalin oder Naphtylamin, $C_{10}H_7 . NH_2$, bildet sich aus Nitronaphtalin durch dieselben Reactionen wie Anilin aus Nitrobenzol. Es krystallisirt in farblosen Nadeln, siedet bei 300° und riecht eigenthümlich unangenehm. Salpetrige Säure führt es in Amidoazonaphtalin, $C_{10}H_7 . N_2 . C_{10}H_6NH_2$, über, welches, mit Amidonaphtalin erhitzt, sich unter Abgabe von Ammoniak in die Base $C_{30}H_{21}N_3$ verwandelt, deren Salze als rother Farbstoff unter dem Namen Naphtalinroth oder Magdalaroth im Handel vorkommen.

Naphtol, $C_{10}H_7 . OH$. Erhitzt man Naphtalin mit Schwefelsäure, so entstehen zwei isomere Naphtalinsulfonsäuren, $C_{10}H_7 . SO_3H$, die, mit Kali geschmolzen, die entsprechenden Naphtole liefern. α-Naphtol bildet seideglänzende Nadeln,

welche phenolartig riechen, es schmilzt bei 94^0 und siedet bei 280^0; β-Naphtol krystallisirt in kleinen, rhombischen, geruchlosen Tafeln, schmilzt bei 122^0 und siedet bei 290^0. Erhitzt man es mit Ammoniak unter hohem Druck, so geht es in β-Amidonaphtalin über, welches glänzende Blättchen bildet, die bei 112^0 schmelzen.

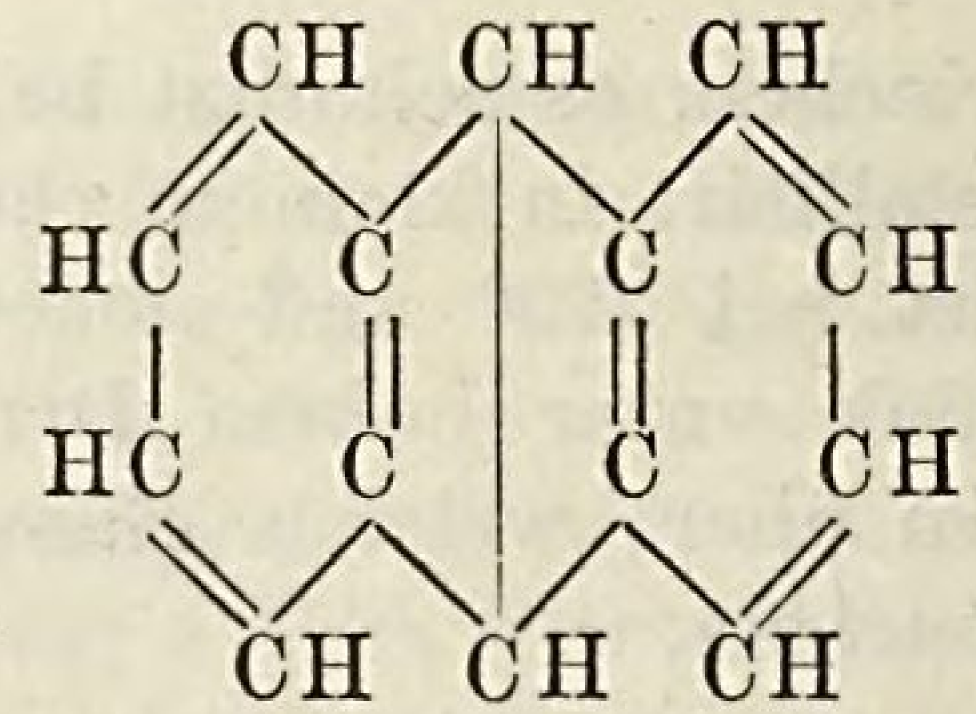
α-Dinitronaphtol, $C_{10}H_5(NO_2)_2OH$, wird im Grossen dargestellt, indem man eine verdünnte salzsaure Lösung von Amidonaphtalin mit Kaliumnitrit versetzt, wodurch Diazoamidonaphtalin entsteht, dann Salpetersäure zusetzt und zum Sieden erhitzt. Man erhält es auch durch Einwirkung von Salpetersäure auf α-Naphtol. Dinitronaphtol krystallisirt aus Weingeist in gelben Nadeln; es ist eine kräftige Säure; das Natrium- und Calciumsalz finden sich im Handel unter dem Namen Naphtalingelb.

Die Naphtole, Naphtylamin und deren Sulfonsäuren benutzt man zur Darstellung von rothen, rothblauen und braunen Azofarbstoffen, welche jetzt viel in der Färberei von Wolle und Seide verwendet werden und unter verschiedenen Namen, wie Echtroth, Rocellin, Coccinin, Ponceau, Bordeaux etc. im Handel vorkommen.

Naphtoxylsäure, $C_{10}H_7.CO.OH$. Erhitzt man die Kaliumsalze der zwei isomeren Naphtalinsulfonsäuren mit Kaliumcyanid, so entstehen die entsprechenden Cyannaphtaline, $C_{10}H_7.CN$, welche, mit Kalilauge gekocht, die isomeren Naphtoxylsäuren liefern, welche in weissen Nadeln krystallisiren und der Benzoësäure analog, mit Aetzbaryt erhitzt, in Naphtalin und Kohlendioxyd zerfallen. Ein Gemisch der Säuren wird im Grossen dargestellt und statt der Benzoësäure in der Fabrikation des Anilinblaues verwendet.

Anthracengruppe.

Anthracen, $C_{14}H_{10}$. Die Constitution dieses Kohlenwasserstoffs wird durch nachstehende Formel ausgedrückt:



Das Anthracen ist in dem am höchsten siedenden Theile des Steinkohlentheers enthalten. Künstlich erhält man es, wenn man in Toluol ein Wasserstoffatom durch Benzyl ersetzt und das so erhaltene Benzyltoluol über erhitztes Bleioxid leitet:

$$C_6H_4 \! < \! \begin{matrix} CH_2 . C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} = C_6H_4 \! < \! \begin{matrix} CH \\ | \\ CH \end{matrix} \! > \! C_6H_4 + 2\,H_2.$$

Das Anthracen krystallisirt in kleinen weissen seideglänzenden Schuppen; es schmilzt bei 213^0 und siedet über 360^0. Gleich vielen anderen Kohlenwasserstoffen verbindet es sich mit Pikrinsäure zu der Verbindung $C_6H_3(NO_2)_3O + C_{14}H_{10}$, welche in schönen scharlachrothen Krystallen auftritt, und leicht entsteht, wenn man Anthracen und Pikrinsäure in heissem Benzol auflöst und erkalten lässt.

Chlor und Brom geben mit Anthracen verschiedene Substitutionsproducte und beim Erhitzen mit Schwefelsäure entstehen Sulfosäuren.

Anthrachinon oder Oxyanthracen, $C_{14}H_8O_2$, entsteht durch Oxydation von Anthracen mit Chromsäure oder Salpetersäure. Es bildet gelbe Nadeln und sublimirt beim Erhitzen.

Alizarin, $C_{14}H_6O_2(OH)_2$. Das Alizarin findet sich in der Krappwurzel als Glucosid, welches Rubierythrinsäure genannt wird; durch Kochen mit Säuren oder Alkalien oder durch Gährung wird dasselbe zersetzt und es bildet sich Alizarin. Künstlich erhält man es, indem man Anthrachinon mit rauchender Schwefelsäure erhitzt und das Product mit Aetznatron schmilzt. Man erhält so ein Gemisch verschiedener Körper, welches ausser Alizarin noch andere Hydroxylderivate des Anthrachinons enthält.

Alizarin krystallisirt in langen, rothgelben Nadeln; es ist schwer in Wasser löslich; in Alkohol und Aether löst es sich mit gelber Farbe. Das Alizarin geht mit Metalloxiden Verbindungen ein; die der Alkalien sind in Wasser mit Purpurfarbe löslich. Mit Alaunerde und Zinnoxid bildet es unlösliche, schön

rothgefärbte Verbindungen (Krapplacke); die Verbindung mit Eisenoxid ist violett oder schwarz. In der Kattundruckerei werden Lösungen dieser Oxide als Beizmittel gebraucht; man druckt dieselben in Form des verlangten Musters auf das Zeug auf und bringt dasselbe, nachdem es durch einige vorbereitende Processe gegangen ist, in das Farbebad, welches die gemahlenen Krappwurzeln mit Wasser gemischt enthält, und kocht. Das Alizarin geht nach und nach in Lösung über und schlägt sich auf den gebeizten Stellen in Verbindung mit dem Oxide nieder. Auf mit Oel und Alaun gebeizter Baumwolle erzeugt Alizarin das Türkisch-Roth. Heisse verdünnte Salpetersäure oxydirt das Alizarin zu Oxalsäure und Phtalsäure.

Neben Alizarin enthält der Krapp noch Purpurin, $C_{14}H_5O_2(OH)_3$, das ebenfalls ein Farbstoff ist; dieselbe Zusammensetzung hat das Anthrapurpurin, welches im künstlichen Rohalizarin enthalten ist und sich gegen Beizen dem Alizarin sehr ähnlich verhält, aber ein viel lebhafteres Roth erzeugt.

Phenanthren, $C_{14}H_{10}$. Dieser dem Anthracen isomere Kohlenwasserstoff ist ebenfalls im Kohlentheer enthalten und entsteht, wenn man Tolylen (s. S. 415) durch eine rothglühende Röhre leitet:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH \\ \qquad\;\; \| \\ C_6H_5.CH \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_4.CH \\ \;| \qquad\; \| \\ C_6H_4.CH \end{array} + H_2.$$

Es krystallisirt in Blättchen, schmilzt bei 100^0 und siedet bei 340^0.

Additionsproducte der aromatischen Gruppe.

Die Verbindungen der aromatischen Gruppe verhalten sich in ihren meisten Reactionen wie gesättigte Verbindungen; unter gewissen Umständen jedoch können sie, ähnlich wie die wasserstoffärmeren Verbindungen, Additionsproducte bilden. Bei der Bildung derselben bleibt die ringförmige Bindung der Kohlenstoffatome erhalten, dieselbe wird nur gelockert, indem die doppelte Bindung zum Theil oder ganz in die einfache übergeht.

So verbindet sich Benzol im Sonnenlichte mit 3 Molecülen Chlor zu Benzolhexachlorid, $C_6H_6Cl_6$, das, mit weingeistiger Kalilösung behandelt, in Salzsäure und Trichlorbenzol zerfällt,

gerade wie unter diesen Umständen Aethylendichlorid in Monochloräthylen übergeht. Auch mit Wasserstoff gehen verschiedene aromatische Körper Verbindungen ein. Solche wasserstoffreichere Verbindungen können auf verschiedene Weise erhalten werden; so nehmen die Benzolkohlenwasserstoffe Wasserstoff auf, wenn man sie mit Phosphoniumjodid erhitzt, wobei Jodphosphor entsteht. Benzol wird dabei nicht verändert, aber Toluol giebt Dihydrotoluol, $C_6H_7.CH_3$, Dimethylbenzol verwandelt sich in Tetrahydrodimethylbenzol, $C_6H_8(CH_3)_2$, und Mesitylen in Hexahydromesitylen, $C_6H_9(CH_3)_3$. Auch Naphtalin und Anthracen bilden ähnliche Verbindungen und ebenso verbinden sich verschiedene aromatische Säuren mit freiwerdendem Wasserstoff. Verbindungen der Art finden sich auch in der Natur, z. B.:

Chinasäure, $C_6H_7(OH)_4CO_2H$, welche in den Chinarinden, im Heidelbeerkraut, im Kaffee u. s. w. vorkommt. Sie krystallisirt aus Wasser in rhombischen Prismen; beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure liefert sie Chinon und mit Jodwasserstoff erhitzt wird sie zu Benzoësäure reducirt:

$$C_6H_7(OH)_4CO_2H + 2HJ = C_6H_5.CO_2H + 4H_2O + J_2.$$

Calciumchinat, $(C_7H_{11}O_6)_2Ca + 10H_2O$, ist in den Chinarinden enthalten und bildet grosse rhombische Krystalle.

Terpene.

Unter diesem Namen fasst man eine sehr grosse Anzahl von Kohlenwasserstoffen zusammen, welche alle die gemeinsame Formel $C_{10}H_{16}$ haben. Dieselben zeigen in ihren chemischen Eigenschaften grosse Uebereinstimmung, unterscheiden sich aber von einander in ihren physikalischen Eigenschaften, wie im Siedepunkt und im specifischen Gewichte, namentlich aber in ihrem optischen Verhalten zeigen sie bemerkenswerthe Unterschiede; fast alle sind optisch wirksam und drehen die Schwingungsebene des polarisirten Lichtstrahles theils rechts, theils links und zwar ist das Drehungsvermögen der verschiedenen Körper sehr verschieden. Auch im Geruch zeigen diese Kohlenwasserstoffe grosse Unterschiede. Es ist häufig schwierig, verschiedene dieser Körper zu unterscheiden, welche in ihren chemischen Eigenschaften vollständige Uebereinstimmung zeigen und nur in ihren physikalischen Eigenschaften von einander abweichen; man bezeichnet solche Isomerien mit dem Namen physika-

lische Isomerien. Viele Terpene finden sich fertig gebildet in der Natur, namentlich in den sogenannten ätherischen Oelen.

Terpentinöl. Alle Pflanzen, welche zur Familie der Nadelhölzer gehören, sind reich an Harzen und flüchtigen Kohlenwasserstoffen. Ein Gemisch derselben ist der aus diesen Bäumen ausfliessende Harzsaft, welcher Terpentin genannt wird; durch Destillation kann das Harz von dem Kohlenwasserstoff oder dem Terpentinöl getrennt werden. Das gewöhnliche Terpentinöl stammt hauptsächlich von *Pinus sylvestris*, *P. nigra* und *P. Abies* und das venetianische von *Pinus Larix* ab. Genauer untersucht sind das englische Terpentinöl, welches aus amerikanischem Terpentin (von *Pinus australis*) erhalten wird, und das französische Terpentinöl (von *Pinus maritima*). Das letztere enthält Terebenten, welches bei 161^0 siedet und linksdrehend ist. Der Kohlenwasserstoff des amerikanischen Terpentinöls wird Austraterebenten genannt; derselbe kocht ebenfalls bei 161^0, lenkt aber den Lichtstrahl rechts ab. Erhitzt man diese Kohlenwasserstoffe mit Schwefelsäure oder anderen Säuren, so verwandeln sie sich in isomere Modificationen, welche theils optisch wirksam, theils optisch unwirksam sind; nebenbei entstehen durch Zusammenlagerung mehrerer Molecüle polymere Kohlenwasserstoffe. Die verschiedenen Terpene vereinigen sich mit 1 oder 2 Molecülen Chlorwasserstoff zu sogenannten Chlorhydraten, welche feste oder flüssige Körper sind und sich in ihrem optischen Verhalten gerade so verschieden zeigen, wie die ursprünglichen Kohlenwasserstoffe. Auch mit Wasser gehen sie Verbindungen ein, namentlich in Gegenwart von Säuren; bringt man z. B. Terpentinöl mit Weingeist und Salpetersäure zusammen, so scheiden sich nach einiger Zeit grosse, rhombische Krystalle von Terpentinölhydrat oder Terpentincampher, $C_{10}H_{20}O + H_2O$, aus, welche beim Erhitzen das Krystallwasser verlieren und sich in eine weisse krystallinische Masse verwandeln. Jod wirkt heftig auf Terpentinöl ein, so dass bei Zusatz grösserer Mengen Entzündung eintreten kann; setzt man es aber allmählich zu und destillirt dann, so bilden sich Jodwasserstoff und Cymol, $C_{10}H_{14}$ (s. S. 414). Die Constitution des Terpentinöls lässt sich daher wie folgt darstellen:

Der Luft ausgesetzt nimmt das Terpentinöl Sauerstoff auf und verharzt, nebenbei entstehen Ameisensäure, Essigsäure und Kohlendioxid. Von Salpetersäure wird es heftig angegriffen, und wenn die Säure concentrirt ist, tritt Entzündung ein. Kocht man es längere Zeit mit mässig concentrirter Säure, so bilden sich Ameisensäure, Essigsäure und andere Säuren dieser Reihe, neben Oxalsäure, Terephtalsäure und Terebinsäure, $C_7H_{10}H_4$.

Mit Terpentinöl isomere Kohlenwasserstoffe, welche sich ebenfalls in Cymol überführen lassen, kommen im Citronenöl, Bergamottöl, Neroliöl, Kümmelöl, Lavendelöl, Eucalyptusöl, Weihrauchöl und anderen ätherischen Oelen vor, welche häufig ausserdem noch Campherarten, Phenole, Aldehyde u. s. w. enthalten.

Campher, $C_{10}H_{16}O$.

Der gewöhnliche Campher stammt von dem in China und Japan einheimischen Campherlorbeer (*Laurus Camphora*); er bildet eine weisse, durchscheinende, krystallinische Masse, schmilzt bei 175° und siedet bei 204°. In Alkohol ist er leicht löslich, und diese Lösung dreht das polarisirte Licht nach rechts.

Wird Campher mit Phosphorpentasulfid destillirt, so entsteht Cymol:

$$5\,C_{10}H_{16}O + P_2S_5 = 5\,C_{10}H_{14} + P_2O_5 + 5\,H_2S.$$

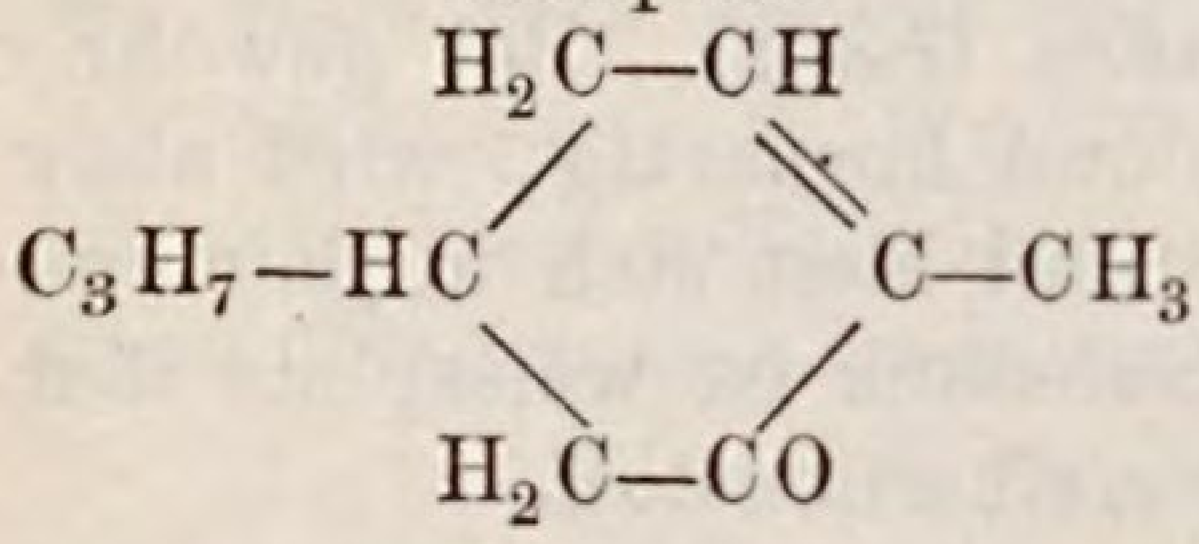
Erwärmt man eine Lösung von Campher in Toluol mit Natrium, so entstehen Natriumcampher, $C_{10}H_{15}NaO$, und Natriumborneol, $C_{10}H_{17}NaO$, die durch Wasser in Aetznatron, Campher und Borneol oder Borneocampher, $C_{10}H_{18}O$, zersetzt werden.

Der Borneocampher findet sich auch im Pflanzenreiche, namentlich in einem auf Borneo und Sumatra wachsenden Baume (*Dryobalanops Camphora*). Der Borneocampher riecht pfefferähnlich, er bildet kleine Krystalle und verhält sich in vielen Reactionen wie ein einwerthiger Alkohol; er geht mit Säuren z. B. ätherartige Verbindungen ein.

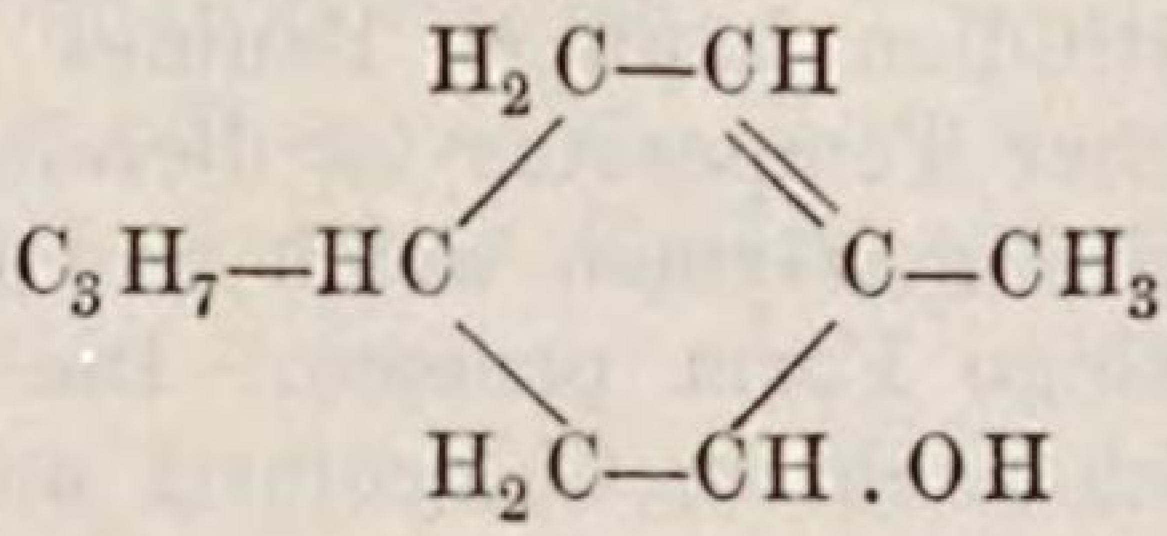
Durch gemässigte Oxydation geht Borneol wieder in Campher über, und erhitzt man letzteren mit Salpetersäure, so entsteht Camphersäure, $C_{10}H_{16}O_4$, die in farblosen Schuppen krystallisirt und zweibasisch ist. Beim Erhitzen giebt sie Wasser

ab und geht in das Anhydrid, $C_{10}H_{14}O_3$, über. Die Bildung des Cymols aus Campher zeigt, dass er und Borneol aromatische Additionsproducte sind, und die folgende Constitution haben:

Campher



Borneol



Harze und Balsame.

Die meisten flüchtigen Oele verwandeln sich durch Aufnahme von Sauerstoff in mehr oder weniger feste Verbindungen; man nennt dieselben Harze oder, wenn sie noch mit flüchtigem Oele gemischt sind, Balsame. Das Colophonium, welches den festen Theil der verschiedenen Terpentine bildet, enthält hauptsächlich Sylvinsäure, $C_{20}H_{30}O_2$, welche aus Weingeist in farblosen Blättchen krystallisirt und mit den Alkalimetallen lösliche Salze bildet; die übrigen Salze sind in Wasser unlöslich.

Kautschuk und Guttapercha.

Diese zwei Substanzen sind Kohlenwasserstoffe, welche dieselbe Zusammensetzung wie das Terpentinöl haben; dieselben sind in chemischer Beziehung noch sehr wenig erforscht. Das Kautschuk ist der eingetrocknete Milchsaft mehrerer tropischer Bäume (*Ficus elastica*, *Jatropha elastica*, *Siphonia cahuca* u. s. w.); im reinen Zustande ist es weiss und durchscheinend. Es ist unlöslich in Wasser; in Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff quillt es erst auf und geht dann in Lösung über. Das Kautschuk findet vielfache Verwendung zur Darstellung wasserdichter Zeuge und elastischer Röhren, Gewebe u. s. w. und ist eine für den Chemiker sehr wichtige Substanz. Seine werthvollen Eigenschaften werden noch durch das sogenannte Vulcanisiren erhöht; dasselbe besteht darin, dass man es innig mit Schwefel mengt und erhitzt. Das vulcanisirte Kautschuk enthält 2 bis 3 Proc. Schwefel; es ist viel elastischer als das gewöhnliche. Verbindet man es mit mehr Schwefel, so entsteht

eine harte hornartige Masse, welche Ebonit oder Vulcanit genannt wird; dieselbe wird statt Horn zu Kämmen und ähnlichen Gegenständen verarbeitet.

Guttapercha ist der eingetrocknete Milchsaft eines in Ostindien häufigen Baumes *(Isonandra Gutta)*. Bei gewöhnlicher Temperatur ist dieselbe hart und hornartig, wird aber beim Erwärmen weich und knetbar und lässt sich in jede beliebige Form pressen. Die reine Substanz ist weiss; sie löst sich leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Glycoside.

In den meisten Pflanzen kommen Verbindungen vor, die das gemeinsam haben, dass sie beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Fermenten in Zucker und andere Körper zerfallen; sie sind daher als zusammengesetzte Aether von Zuckerarten oder Verbindungen, die leicht in Zucker übergehen, wie Gummi, Stärke u. s. w., zu betrachten. Auch im Thierreich kommen einige Glycoside vor.

Myronsäure, $C_{10}H_{19}NS_2O_{10}$, ist im Samen des schwarzen Senfes als Kaliumsalz enthalten. Wird der gepulverte Samen mit Wasser übergossen, so zerfällt dieses Salz unter dem Einflusse eines Fermentes in saures Kaliumsulfat, Senföl und Zucker:

$$C_{10}H_{18}KNS_2O_{10} = KHSO_4 + N\begin{cases}CS\\C_3H_5\end{cases} + C_6H_{12}O_6.$$

Amygdalin, $C_{20}H_{27}NO_{11}$, findet sich in den bitteren Mandeln, in den Kernen der Pflaumen u. s. w. und den Blättern des Kirschlorbeers. Aus dem Presskuchen der bitteren Mandeln erhält man es durch Auskochen mit Weingeist und Fällen mit Aether. Es bildet weisse Krystalle und ist in Wasser löslich. Mit verdünnten Säuren gekocht oder mit Emulsin, einem in obigen Pflanzen enthaltenen Fermente, in wässeriger Lösung zusammengebracht, zerfällt es in Zucker, Blausäure und Benzaldehyd:

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + CNH + C_7H_6O.$$

Salicin, $C_{13}H_{18}O_7$, kommt in den Weiden- und Pappelrinden und im Bibergeil vor; es bildet kleine, weisse Prismen, schmeckt stark bitter und zerfällt mit Emulsin in Zucker und Saligenin (s. S. 406):

$$C_6H_{11}O_6.CH_2.C_6H_4.OH + H_2O = C_6H_{12}O_6 + HO.CH_2.C_6H_4.OH.$$

Populin oder Benzoylsalicin, $C_{13}H_{17}(C_7H_5O)O_7 + 2H_2O$, ist in der Zitterpappel enthalten und krystallisirt in kleinen Prismen, die süsslich schmecken. Mit Barytwasser gekocht zerfällt es in Benzoësäure und Salicin und künstlich erhält man es, wenn man Salicin mit Benzoylchlorid erhitzt.

Indican, $C_{26}H_{31}NO_{17}$, ist das Glycosid des Indigos; es ist ein bitterschmeckender Syrup, der mit Säuren gekocht Indigoblau neben anderen Producten liefert.

Rubierythrinsäure, $C_{26}H_{28}O_{14}$, findet sich im Krapp und bildet gelbe, seideglänzende Nadeln. Wässerige Alkalien und Säuren zerlegen sie in Alizarin und Zucker:

$$C_{26}H_{28}O_{14} + 2H_2O = C_{14}H_8O_4 + 2C_6H_{12}O_6.$$

Alkaloïde.

Mit diesem Namen bezeichnet man eine Anzahl basischer, stickstoffhaltiger Verbindungen, welche in vielen Pflanzen vorkommen. Einige derselben enthalten neben Stickstoff nur Kohlenstoff und Wasserstoff; dieselben sind flüchtig und gehören zu den Aminbasen. Die wasserstoffhaltigen haben gewöhnlich ein hohes Moleculargewicht, und verbinden sich ebenfalls wie Ammoniak direct mit Säuren und ihre Chlorwasserstoffverbindungen bilden krystallisirte Doppelsalze mit Platinchlorid, gerade wie Ammoniak und Aminbasen. Viele derselben, wie Strychnin und Nicotin, gehören zu den heftigsten Giften, andere, wie Morphin und Chinin, sind werthvolle Arzneimittel.

1. Sauerstofffreie Alkaloïde.

Piperidin, $C_5H_{10}.NH$. Der schwarze Pfeffer enthält ein festes, sauerstoffhaltiges Alkaloïd, das Piperin, $C_{17}H_{19}NO_3$; dasselbe zerfällt, mit einer weingeistigen Lösung von Aetzkali gekocht, in Piperidin und Piperinsäure, $C_{12}H_{10}O_4$:

$$C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O = C_5H_{11}N + C_{12}H_{10}O_4.$$

Das Piperidin ist eine farblose, bei 106^0 siedende Flüssigkeit, welche nach Pfeffer und Ammoniak riecht; es enthält ein Atom

Wasserstoff, welches durch Alkoholradicale ersetzt werden kann, und die so erhaltenen Amine verbinden sich mit den Alkoholjodiden zu Ammoniumverbindungen.

Coniin, $C_8H_{14}NH$, findet sich im Schierling (*Conium maculatum*), namentlich im Samen. Es ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, welche bei 212° siedet und durchdringend widerlich riecht. Das Coniin ist ein Ammoniak, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch das zweiwerthige Radical, C_8H_{14}, ersetzt sind. Dieser Kohlenwasserstoff, das Conylen, ist für sich dargestellt worden; er hat grosse Aehnlichkeit mit den Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe und verbindet sich wie dieselben direct mit Brom. Der Wasserstoff im Coniin kann leicht durch Alkoholradicale ersetzt werden; der Schierlingsamen enthält gewöhnlich neben Coniin auch Methylconiin, $C_8H_{14}.NCH_3$. Ausser Coniin kommt im Schierling noch ein anderes Alkaloïd, das Conydrin, $C_8H_{16}O.NH$, vor, welches, mit Phosphorpentoxid erhitzt, in Coniin und Wasser zerfällt. Das Coniin ist ein sehr heftiges Gift.

Nicotin, $(C_5H_7)_2N_2$. Das Nicotin kommt in allen Tabacksorten vor, welche verschiedene Mengen (zwischen 2 bis 8 Proc.) enthalten. Havannataback enthält gewöhnlich weniger als 2 Proc., aber der aus der Pfalz oft bis zu 8 Proc. Es ist ein farbloses Oel, welches durchdringend nach Taback riecht und bei 240° unter theilweiser Zersetzung kocht; in einem Wasserstoffstrome lässt es sich ohne Zersetzung destilliren. Nicotin löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether; es ist eines der stärksten Gifte; schon in geringer Menge wirkt es heftig auf die Bewegungsnerven und erzeugt Convulsionen und später Lähmung.

Das Nicotin enthält keinen ersetzbaren Wasserstoff und verbindet sich mit Aethyljodid zu Nicotindiäthylammoniumjodid:

$$(C_5H_7)_2N_2 + 2\,C_2H_5J = (C_5H_7)_2(C_2H_5)_2N_2J_2.$$

Durch feuchtes Silberoxid wird dieses Jodid zersetzt, und man erhält Nicotindiäthylammoniumhydroxid, dessen Lösung stark ätzend und alkalisch ist.

2. Sauerstoffhaltige Alkaloïde.

Alkaloïde des Opiums.

Das Opium ist der eingetrocknete Milchsaft der Samenkapseln des Mohns (*Papaver somniferum*). Dasselbe wird in grosser Menge in Kleinasien, der Türkei, Aegypten und Indien bereitet. Das beste ist das Opium von Smyrna, welches 10 bis 15 Proc. Morphin enthält. Opium enthält verschiedene Alkaloïde, von welchen Morphin und Narcotin in der grössten Menge vorkommen; die wichtigsten sind:

Morphin,	$C_{17}H_{19}NO_3$,	Papaverin,	$C_{20}H_{21}NO_4$,
Codeïn,	$C_{18}H_{21}NO_3$,	Narcotin,	$C_{22}H_{23}NO_7$,
Thebaïn,	$C_{19}H_{21}NO_3$,	Narceïn,	$C_{23}H_{29}NO_9$.

Ausserdem enthält das Opium eine neutrale Verbindung, das Meconin, $C_{10}H_{10}O_4$, Meconsäure, $C_7H_4O_7$, mit welcher die Alkaloïde verbunden sind, und verschiedene andere Substanzen. Das Opium ist ein sehr geschätztes Arzneimittel; in kleinen Gaben wirkt es beruhigend und krampfstillend, obgleich es den Puls- und Herzschlag beschleunigt. In grösserer Menge wirkt es als narcotisches Gift und erzeugt Betäubung und vollständige Erschlaffung aller willkürlichen Bewegung, auf welche Bewusstlosigkeit und endlich der Tod erfolgt. Am stärksten unter den Alkaloïden scheint das Thebaïn zu wirken, nach demselben Papaverin, Narcotin, Codeïn und Morphin.

Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$. Um Morphin darzustellen, wird das fein zerschnittene Opium wiederholt mit Wasser ausgezogen und die Meconsäure mit Calciumchlorid gefällt; beim Eindampfen scheiden sich aus der filtrirten Flüssigkeit Krystalle von Morphinhydrochlorid aus, die man mit Ammoniak zersetzt. Das Morphin krystallisirt in kleinen rhombischen Prismen und schmeckt stark bitter; in Alkohol ist es leicht löslich, nicht in Aether; es löst sich in 1000 Theilen kalten und 400 Theilen kochenden Wassers. Es enthält keinen durch Alkoholradicale ersetzbaren Wasserstoff. Die Morphinsalze sind fast alle in Wasser löslich und krystallisirbar. Kleine Mengen von Morphin lassen sich leicht nachweisen, wenn man zu der

Lösung etwas Eisenchlorid bringt, welches eine tiefblaue Färbung erzeugt.

Apomorphin, $C_{17}H_{17}NO_2$, entsteht, wenn man Morphin mit Salzsäure unter Druck erhitzt. Es ist ein weisses Pulver; seine Salze bewirken schon in kleiner Gabe rasches Erbrechen, ohne üble Folgen zu hinterlassen.

Codeïn oder Methylmorphin, $C_{17}H_{18}(CH_3)NO_3 + H_2O$. Dieses Alkaloïd findet sich in den Mutterlaugen des Morphins; es ist löslicher in Wasser als das letztere und bildet grosse wasserhaltige Krystalle; die Lösung reagirt stark alkalisch. Erhitzt man es mit Salzsäure unter Druck, so bilden sich Methylchlorid und Apomorphin.

Thebaïn, $C_{19}H_{21}NO_3$, findet sich im Opium nur in sehr kleiner Menge; es ist ein heftiges Gift, das schon in kleiner Gabe Starrkrampf erzeugt.

Papaverin, $C_{20}H_{21}NO_4$, reagirt nur schwach alkalisch; dasselbe unterscheidet sich von den übrigen Opiumbasen dadurch, dass es mit concentrirter Schwefelsäure eine blaue Färbung erzeugt.

Narcotin, $C_{22}H_{23}NO_7$. Das Narcotin bleibt beim Behandeln des Opiums mit Wasser in den Rückständen zurück, man erhält es daraus durch Ausziehen mit Salzsäure. Es ist unlöslich in Wasser und schwer löslich in Alkohol, löst sich aber leicht in Aether. Mit Aetzkali erhitzt giebt es Ammoniak, Methylamin und Trimethylamin. Kocht man es mit Jodwasserstoffsäure, so bilden sich 3 Molecüle Methyljodid und eine neue Base, das Nornarcotin, $C_{19}H_{17}NO_7$. Das Narcotin enthält demnach dreimal die Gruppe CH_3:

$$C_{19}H_{14}(CH_3)_3NO_7 + 3\,HJ = C_{19}H_{17}NO_7 + 3\,CH_3J.$$

Alkaloïde der Strychnosarten.

Die Krähenaugen oder Samen von *Strychnos Nux vomica* und die Ignatiusbohnen, die Samen von *Strychnos Ignatius*, enthalten zwei äusserst giftige Alkaloïde, Strychnin und Brucin.

Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2$. Dasselbe bildet kleine rhombische Krystalle, schmeckt ausserordentlich bitter und ist wenig in Wasser löslich. Es ist ein furchtbares Gift, welches hauptsächlich auf das Rückenmark wirkt und heftige Zuckungen und

Starrkrampf erzeugt; in sehr geringer Menge wird es als Arzneimittel innerlich gegeben. Die Salze sind krystallinisch und in Wasser löslich; sie schmecken ebenfalls ekelhaft bitter.

Die kleinste Spur Strychnin kann sehr leicht entdeckt werden; es giebt nämlich, mit concentrirter Schwefelsäure und Kaliumdichromat zusammengebracht, eine intensiv purpurfarbene Lösung, welche nach einiger Zeit roth und dann gelb wird. Mit den Jodiden der Alkoholradicale verbindet sich das Strychnin zu Ammoniumjodiden.

Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$. Dieses Alkaloïd kommt neben Strychnin in den Krähenaugen vor und ist in der falschen Angusturarinde (der Rinde des Krähenaugenbaumes) allein enthalten. Das Brucin löst sich leichter in Alkohol und Wasser als Strychnin und ist weniger giftig als dasselbe.

Im Curare oder indianischen Pfeilgifte, welches aus dem Milchsafte von Strychnosarten bereitet wird, ist ein eigenthümliches Alkaloïd, das Curarin, $C_{19}H_{35}N$, enthalten; dasselbe bildet weisse Krystalle und schmeckt sehr bitter; 1 Milligramm in wässeriger Lösung unter die Haut eines Kaninchens gebracht bewirkte sehr rasch den Tod.

Alkaloïde der Cinchonaarten.

Die Rinde der Chinabäume (*Cinchona*), welche in Südamerika am Abhange der Anden einheimisch sind, aber jetzt auch in Ostindien und Java cultivirt werden, enthält hauptsächlich zwei Alkaloïde, das Chinin und das Cinchonin.

Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Das schwefelsaure Salz des Chinins wird im Grossen dargestellt und findet als höchst werthvolles Arzneimittel, besonders beim Wechselfieber, Verwendung. Aus der Lösung desselben fällen Alkalien das reine Chinin als weissen krystallinischen Niederschlag; dasselbe löst sich in 900 Theilen kalten Wassers und in zwei Theilen Alkohols. Die Lösung schmeckt stark bitter und lenkt die Polarisationsebene links ab; setzt man zu derselben Chlorwasser und dann einen Ueberschuss von Ammoniak, so nimmt sie eine grüne Farbe an; fügt man, nach Zusatz von Chlorwasser, gelbes Blutlaugensalz hinzu und dann Ammoniak, so entsteht eine tiefrothe

Färbung. Das Chinin enthält keinen durch Alkoholradicale ersetzbaren Wasserstoff und verbindet sich mit den Alkoholjodiden zu Ammoniumverbindungen. Das Chininsulfat ist wenig löslich in Wasser, löst sich aber leicht auf Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure; die Lösung zeigt die Erscheinung der Fluorescenz in hohem Grade.

Chinidin und Chinicin. Die erstere dieser zwei mit Chinin isomeren Modificationen bleibt in der Mutterlauge bei der Darstellung von Chininsulfat zurück; es hat grosse Aehnlichkeit mit Chinin und wirkt, wie dieses, fiebervertreibend, lenkt aber die Polarisationsebene nach rechts ab. Das Chinicin bildet sich aus dem Chinin durch Erhitzen; es ist eine halbflüssige, harzartige Substanz, welche schwach rechtsdrehend ist.

Cinchonin, $C_{20}H_{24}N_2O$. Dieses mit Chinin immer zusammen vorkommende Alkaloïd kann leicht von letzterem getrennt werden, da es sich nur wenig in Weingeist löst (1 Theil erfordert 30 Theile heissen Alkohols) und in Aether fast unlöslich ist. Es krystallisirt in farblosen Nadeln; seine Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab. Das Cinchonin wirkt nur schwach fieberwidrig und wird deshalb wenig als Arzneimittel angewendet. Mit Brom in der Kälte zusammengebracht bildet sich Bromcinchonin, $C_{20}H_{23}BrN_2O$, welches mit Aetzkali behandelt sich in Oxycinchonin, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, verwandelt; diese Verbindung ist isomer mit Chinin, weicht aber in ihren Eigenschaften bedeutend davon ab. Das Cinchonin giebt mit Chlorwasser und Ammoniak keine Färbung, wie das Chinin. Die Cinchoninsalze gleichen denen des Chinins, sind aber leichter in Wasser und Alkohol löslich, als die des letzteren.

Cinchonidin und Cinchonicin sind zwei dem Cinchonin isomere Basen. Die erstere ist in dem bei der Darstellung von Chinin und Cinchonin erhaltenen harzigen Rückstande (Chinoïdin) zusammen mit Chinidin enthalten; es bewirkt eine Linksdrehung des polarisirten Lichtstrahls, während das Cinchonicin, welches man durch Erhitzen von Cinchoninsulfat auf 120 bis 130^0 erhält, schwach rechtsdrehend ist.

Alkaloide der Solanumarten. In denselben kommen drei isomere, sehr heftige Gifte vor, welche die Formel $C_{17}H_{23}NO_3$ haben und die Eigenschaft besitzen, schon in kleinster Menge eine starke Erweiterung der Pupille zu bewirken. Atropin findet sich in der Tollkirsche *(Atropa Belladonna)* sowie im Stechapfel *(Datura Stramonium)* und krystallisirt in Prismen, welche bei 114° schmelzen. Beide Pflanzen, sowie das Bilsenkraut enthalten Hyoscyamin, welches in seideglänzenden Nadeln krystallisirt, die bei 108,5° schmelzen. Im Bilsenkraut kommt auch noch Hyoscin vor, welches bis jetzt nur als Syrup erhalten wurde, aber mit Säuren krystallinische Salze bildet.

Erhitzt man diese drei Körper mit Salzsäure, so entstehen isomere Basen von der Formel $C_8H_{15}NO$, neben Tropasäure, $C_9H_{10}O_3$, welche auch durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Methylphenylketon, $CH_3.CO.C_6H_5$, erhalten wurde und daher α-Phenylmilchsäure ist:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!>\! C \!<\! \begin{matrix} OH \\ CO_2H \end{matrix}$$

Cocaïn, $C_{17}H_{21}NO_4$, findet sich in den Cocablättern; es krystallisirt in kleinen Prismen und zerfällt, mit Salzsäure erhitzt, unter Aufnahme von Wasser in Methylalkohol, Benzoësäure und eine neue Base, Ecgonin, $C_9H_{15}NO_3$.

Eiweisskörper.

Eiweisskörper oder Proteïnsubstanzen nennt man eine Anzahl eigenthümlicher Verbindungen, welche einen wichtigen und wesentlichen Bestandtheil des Thierkörpers bilden und auch im Pflanzenreiche sehr verbreitet und namentlich in den Samen enthalten sind. Die Constitution dieser Verbindungen, welche jedenfalls ein sehr hohes Moleculargewicht besitzen, liegt noch ganz im Dunkeln, da sich der Untersuchung derselben grosse Schwierigkeiten in den Weg stellen; sie sind nämlich weder flüchtig noch krystallisirbar und gehen nur schwierig Verbindungen in bestimmten Verhältnissen ein. Sie enthalten alle Kohlenstoff (52 bis 54 Proc.), Wasserstoff (gegen 7 Proc.), Stickstoff (13 bis 16 Proc.), Sauerstoff (21 bis 26 Proc.) und Schwefel (1 bis 1,6 Proc.). Beim Erhitzen verbrennen sie

unter Verbreitung des bekannten Geruchs brennender Haare oder Federn und hinterlassen Asche, die hauptsächlich aus Calciumphosphat besteht. Nicht nur in der Zusammensetzung, sondern auch in ihren sonstigen Eigenschaften zeigen sie grosse Uebereinstimmung, und die meisten treten in einer in Wasser löslichen und einer unlöslichen Modification auf.

Im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt gehen sie rasch in Fäulniss über unter Bildung von Ammoniak, Ammoniumsulfid, Aminen, Kohlendioxid, flüchtigen fetten Säuren, Milchsäure, Leucin und Tyrosin. Erhitzt man sie mit Salzsäure und Zinndichlorid, so zerfallen sie in Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure und Glutaminsäure, $C_5H_7(NH_2)O_4$, welche durch salpetrige Säure in die der Aepfelsäure homologe Glutarsäure, $C_5H_8O_5$, verwandelt wird.

Albumin findet sich am reinsten im Eiweiss und ist in den meisten Flüssigkeiten des Thierkörpers enthalten, namentlich im Blutserum. Man erhält es rein, wenn man zu Eiweiss Essigsäure fügt und mit Wasser verdünnt, wodurch das Albumin flockig gefällt wird. Getrocknet bildet es eine gelbliche, durchscheinende, gummiähnliche Masse, welche, mit Wasser übergossen, sich nicht löst, sondern zu einem weissen Pulver zerfällt; setzt man zu dem Wasser eine Spur eines Alkalis, so tritt Lösung ein. Erhitzt man diese Lösung auf 72^0, so gerinnt das Albumin und verwandelt sich in eine feste, weisse, undurchsichtige Masse, welche unlöslich in Wasser ist, aber von verdünnten Alkalien gelöst wird. Sind Säuren oder Salze gegenwärtig, so gerinnt es erst bei einer höheren Temperatur, aber in Gegenwart von Alkalien bei einer niedrigeren Temperatur.

Fibrin ist im Blute in Auflösung enthalten, gerinnt aber, sobald das Blut den Organismus verlässt; man erhält es rein, wenn man geronnenes Blut so lange wäscht, bis die rothe Farbe verschwunden ist, oder wenn man frisches Blut während des Erkaltens quirlt oder schlägt und die fadenartige Masse, welche sich an das Quirl anhängt, mit Wasser wäscht; es ist farblos, geschmacklos und unlöslich in Wasser; nach dem Trocknen bildet es eine dem Albumin ähnliche, hornartige Masse.

Die Fleischfaser besteht aus Myosin, welches in seinen Eigenschaften einige Abweichungen von Blutfibrin zeigt. Auch das Fibrin des arteriellen Blutes scheint von dem des venösen verschieden zu sein.

Caseïn ist in der Milch enthalten und wird durch Säuren daraus als Coagulum niedergeschlagen. In reinem Wasser ist es unlöslich, in schwach alkalischem löst es sich leicht auf. Vom Eiweiss unterscheidet es sich dadurch, dass es beim Erhitzen nicht gerinnt. Fügt man zu Milch einige Tropfen Salzsäure oder setzt etwas Lab (Schleimhaut des Kälbermagens) hinzu, so scheidet sich das Caseïn als flockige Masse aus, welche die Butter mit niederreisst, und man erhält eine klare Lösung, die sogenannten Molken, welche Milchzucker und die Salze der Milch enthält.

Die Eiweisskörper des Pflanzenreiches sind denen des Thierreiches sehr ähnlich. Kleber erhält man am besten aus Weizenmehl, welches man in einem Tuche unter Wasser so lange ausknetet, als noch Stärkemehl durchgeht. Der Kleber bildet eine graue, zähe Masse; er besteht aus zwei verschiedenen Stoffen, welche Pflanzenleim und Pflanzenfibrin genannt werden. Das Pflanzenalbumin ist in den meisten Pflanzensäften in Lösung enthalten, aus denen es sich beim Kochen ausscheidet. Pflanzencaseïn oder Legumin kommt hauptsächlich in den Samen der Hülsenfrüchte vor. Es ist in Wasser löslich; die Lösung gerinnt nicht beim Kochen, wird aber durch Säuren zum Coaguliren gebracht.

Leim und Chondrin. Diese zwei Substanzen sind im Thierkörper nicht fertig gebildet enthalten; man erhält sie durch Kochen verschiedener Gewebe, den Leim hauptsächlich aus Knochen, Sehnen, Hausenblase u. s. w., und das Chondrin, einen dem Leim sehr ähnlichen Körper, aus den Knorpeln. Beide sind in kochendem Wasser löslich; beim Erkalten gesteht diese Lösung zu einer Gallerte. Ihre Zusammensetzung, welche der der Eiweisskörper sehr nahe kommt, ist dieselbe, wie die der Gewebe, aus welchen sie entstanden sind.

Das Horngewebe, aus dem die Epidermis, Nägel, Klauen, Hörner, Haare u. s. w. bestehen, hat ebenfalls eine den Eiweisskörpern ähnliche Zusammensetzung, enthält aber mehr (bis zu 5 Proc.) Schwefel.

Seide. Wird rohe Seide unter Druck gekocht, so zerfällt sie in Fibroïn, $C_{15}H_{23}N_5O_6$, eine hellglänzende seidenartige Masse, und in Sericin oder Seidenleim, $C_{15}H_{25}N_5O_8$, der in Wasser wie Leim aufquillt. Wird Fibroïn mit verdünnter

Schwefelsäure gekocht, so entstehen Glycocoll, Leucin und Tyrosin und das Sericin liefert dabei, anstatt Glycocoll, Serin oder Amidoglycerinsäure, $C_2H_3(OH)(NH_2)CO_2H$.

Einer der wichtigsten Zweige der Chemie ist die physiologische Chemie, deren Gebiet die Erforschung der im lebenden Organismus vor sich gehenden chemischen Veränderungen ist. Leider sind unsere Kenntnisse auf diesem Gebiete noch sehr beschränkt; von vielen im Thierkörper vorkommenden Substanzen kennen wir kaum die Zusammensetzung, und die chemische Constitution derselben liegt noch ganz im Dunkeln. In vielen Fällen wissen wir so gut wie nichts über die chemischen Vorgänge, welche in den verschiedenen Organen des thierischen Körpers stattfinden.

Die Knochen der Thiere bestehen hauptsächlich aus normalem Calciumphosphat und leimgebendem Gewebe. Behandelt man Knochen mit Salzsäure, so wird das Phosphat gelöst und die organische Substanz bleibt in Form des Knochens als durchscheinende elastische Masse zurück. Verbrennt man Knochen, so erhält man die unorganischen Bestandtheile (Knochenasche).

Das Blut erscheint, durch das Mikroskop betrachtet, als farblose Flüssigkeit, in welcher eine grosse Anzahl kleiner, runder oder länglicher, rothgefärbter Körperchen, die Blutkörperchen, schwimmen. Die Grösse und Form derselben wechselt bei verschiedenen Thieren; die des Menschen haben einen Durchmesser von 0,0075 mm, die des Froschblutes sind viermal so gross. Wenn das Fibrin coagulirt, so reisst es diese Blutkörperchen mit nieder.

Die rothe Farbe der Blutkörperchen rührt von einer eigenthümlichen Verbindung her, welche Hämaglobin genannt wird. Dieselbe enthält neben Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff auch 0,4 Proc. Eisen. Erwärmt man Hämaglobin mit Eisessig und Kochsalz, so entsteht Hämin, das in braunrothen, blauschimmernden rhombischen Plättchen krystallisirt; man benutzt die Bildung dieser Blutkrystalle zur Nachweisung von Blutflecken. Das Blut der Wirbelthiere ist immer wärmer als die mittlere Temperatur des Mediums, in welchem das Thier lebt; diese Körperwärme tritt besonders deutlich bei Säuge-

thieren und Vögeln hervor; sie ist verschieden bei den verschiedenen Geschöpfen, aber bei derselben Gattung ganz constant und vom Klima durchaus unabhängig. Die Blutwärme des Menschen ist 36,9° und die der Vögel 42,8°.

Die Blutbahn ist die Verkehrsstrasse, auf welcher dem Körper nicht nur alle die zu seinem Wachsthum und zur Wiederherstellung der abgenutzten Gewebe erforderlichen Stoffe zugeführt, sondern auch die Erzeugnisse der Rückbildung aus dem Organismus ausgeschieden werden. Das Blut enthält Gase in Lösung, namentlich Stickstoff, Kohlendioxid und Sauerstoff.

Die Luft des arteriellen Blutes, welches sich in den Lungen mit Sauerstoff gesättigt hat, enthält in 100 Raumtheilen 14,5 Raumtheile Stickstoff, 62,3 Kohlendioxid und 23,2 Sauerstoff. In der Luft des venösen Blutes, welches die Verbrennungsproducte der Gewebe wegführt, sind 13,1 Raumtheile Stickstoff, 71,6 Kohlendioxid und 15,3 Sauerstoff enthalten.

Das Gehirn, Rückenmark und die Nervensubstanz enthalten in kochendem Wasser lösliche Bestandtheile, wie flüchtige Fettsäuren, Milchsäure, Harnsäure, Kreatin und Inosit, $C_6H_{12}O_6$, eine Zuckerart, die auch in der Leber und verschiedenen Pflanzen vorkommt. Aus dem in Wasser unlöslichen Theile zieht kochender Aether Lecithin (s. S. 375), Cholesterin (s. u.) und Cerebrin, $C_{17}H_{33}NO_3$, aus. Der letztere Körper ist ein Glycosid und bildet ein lockeres, weisses, in Wasser aufquellendes Pulver.

Die Galle ist ein flüssiges Secret, das sich in der Gallenblase ansammelt und von da in den obersten Theil des Darms entleert wird; sie enthält hauptsächlich die Natriumsalze zweier stickstoffhaltigen Säuren, welche Glycocholsäure, $C_{26}H_{43}NO_6$, und Taurocholsäure, $C_{26}H_{45}NSO_7$, genannt werden.

Kocht man diese Säuren mit verdünnter Salzsäure, so zerfällt die erstere in Glycocoll und Cholsäure, und die zweite liefert neben Cholsäure Taurin oder Amidoäthylensulfosäure, $C_2H_4(NH_2)SO_3H$.

Ausserdem enthält die Galle Farbstoffe, welche derselben die grüne Farbe ertheilen; mit Salpetersäure erwärmt, färben sich dieselben blau und dann violett, eine Reaction, welche man zur Nachweisung von Galle benutzt. Das Cholesterin, $C_{26}H_{43}.OH$, ist ein nie fehlender Bestandtheil der Galle, des Eidotters, des Gehirns und anderer Theile des thierischen

Körpers; es kommt auch im Pflanzenreiche vor, z. B. in den Erbsen. Es ist ein einwerthiger Alkohol, welcher seiner Formel nach mit Zimmtalkohol in eine Reihe gehört.

Die Magenschleimhaut sondert fortwährend eine klare Flüssigkeit, den Magensaft, ab. Derselbe riecht eigenthümlich, schmeckt salzig säuerlich und reagirt sauer; er enthält verschiedene Salze, Milchsäure, Salzsäure und eine eigenthümliche Substanz, das Pepsin, welches die Auflösung und Verdauung der Eiweisssubstanzen bewirkt. Das reine Pepsin ist ein gelbliches, in Wasser sehr lösliches Pulver. Säuert man diese Lösung an, so erhält sie die Eigenschaft Fleisch, Eiweiss u. s. w. in bedeutender Menge zu lösen.

Milch. Die Zusammensetzung dieses wichtigen Secretes wechselt beträchtlich bei verschiedenen Thieren, aber die einer jeden Species enthält alle die Stoffe, welche zur Bildung des Körpers des jungen Thieres nöthig sind. Jede Milch enthält Caseïn, das fast dieselbe Zusammensetzung wie Fleisch hat, Fette (Butter), Milchzucker und Salze, namentlich Chloride der Alkalien und Calciumphosphat, welche zur Bildung verschiedener Gewebe, namentlich der Knochen, erforderlich sind.

Das specifische Gewicht der Milch schwankt zwischen 1,030 bis 1,036.

Harn. Diese von den Nieren abgesonderte Flüssigkeit entfernt aus dem Organismus allen Stickstoff der abgenutzten Gewebe in Form von Harnstoff, Harnsäure und Kreatinin. Der Harn des gesunden, erwachsenen Menschen enthält im Durchschnitt in 100 Theilen:

Harnstoff	1,4
Harnsäure	0,1
Farbstoff, Schleim u. s. w.	1,5
Salze	1,3
Wasser	95,7
	100,0

Thiere und Pflanzen.

Der Unterschied zwischen dem Leben der Thiere und Pflanzen besteht, allgemein ausgedrückt, darin, dass das Thier sich von organisirten Verbindungen ernährt, Sauerstoff aufnimmt und Kohlendioxid und andere Oxydationsproducte ausgiebt; die Pflanze dagegen lebt von unorganisirten Stoffen (hauptsächlich Kohlendioxyd, Wasser und Ammoniak), organisirt dieselben und giebt Sauerstoff ab. Die chemischen Functionen des Thieres beruhen auf Oxydation und die der Pflanze auf Reduction. Die Nahrung der Pflanze dient hauptsächlich dazu, ihre Masse zu vergrössern, während die des Thieres, nachdem es ausgewachsen ist, dazu verwendet wird, die durch die Lebensthätigkeit abgenutzten Gewebe zu ersetzen. Die im thierischen Körper thätigen Kraftäusserungen werden durch langsame Verbrennung der Gewebe hervorgerufen, während die Pflanze die zur Organisirung ihrer Nahrung nothwendige Kraft direct von der Sonne empfängt.

Athmung und thierische Wärme. Die Thiere nehmen den Sauerstoff der Luft vermittelst Lungen oder Kiemen auf, durch dieselben strömt fortwährend Blut, welches den Sauerstoff absorbirt. Das Blut kommt nicht in unmittelbare Berührung mit der Luft, sondern ist von derselben durch eine dünne Haut, welche eine grosse Oberfläche darbietet, getrennt. Die Gase durchdringen diese Haut entweder durch Diffusion oder dadurch, dass sie in Lösung übergehen. Auf dieselbe Weise, wie das Blut den Sauerstoff aus den Lungen aufnimmt, giebt es auch die Oxydationsproducte an dieselben ab und wird dadurch fähig, neuen Sauerstoff aufzunehmen und das ausgenutzte Material wegzuführen.

Bei einem jeden Athemzuge geben die Lungen ein Gasvolum von 350 bis 700 CC. aus; die Lungen werden dabei nicht geleert, da ihr Rauminhalt viel grösser ist. Die Anzahl der Athemzüge in der Minute beträgt ungefähr fünfzehn; die ausgeathmete Luft enthält 3 bis 6 Proc. Kohlendioxid; dieselbe ist unfähig, das Brennen einer Kerze zu unterhalten. Im wachenden Zustande wird mehr Kohlendioxid ausgeschieden

als im Schlafe, und bei starker Arbeit und Bewegung mehr als in der Ruhe.

Ein erwachsener Mensch scheidet im Durchschnitte in der Stunde 20 Liter Kohlendioxid (auf 0^0 und 760 mm reducirt) aus, oder beinahe 39 g, welche 10,6 g Kohlenstoff entsprechen. Durch diese langsame Verbrennung wird die Körperwärme unterhalten; ob bei der Wärmebildung noch andere chemische Vorgänge mitwirken, ist schwer zu entscheiden, da die im Körper vor sich gehenden chemischen Veränderungen sehr verwickelter Natur und noch wenig erforscht sind. Jedenfalls wird der bei weitem grösste Theil der thierischen Wärme durch Oxydation von Kohlenstoff erzeugt; denn Vögel, deren Körpertemperatur viel höher als die der Säugethiere ist, scheiden im Verhältniss $1^1/_2$mal soviel Kohlendioxid aus, als die letzteren. Die Bewohner der Polarzone geniessen bekanntlich ausserordentlich grosse Massen von Fett; dasselbe dient dazu, durch seine Verbrennung die bei der grossen Kälte schnell ausgegebene Körperwärme zu erhalten.

Beim Hungern nehmen die Mengen von Kohlendioxid und Harnstoff rasch ab; ein Mann, welcher längere Zeit fastete, schied nur den dritten Theil der Menge von Kohlendioxid ab, welche er bei regelmässiger Nahrung abgab, und bei einem Hunde, welchem 10 Tage keine Nahrung gegeben wurde, verminderte sich die Menge des ausgeschiedenen Kohlendioxids ebenfalls auf ein Drittel, und derselbe sonderte nur $^1/_{22}$ der Gewichtsmenge von Harnstoff ab, welche er bei genügender Fütterung erzeugte.

Kohlendioxid und Wasserdampf sind nicht die einzigen gasförmigen Endproducte des Stoffwechsels, unter gewissen Umständen werden auch kleine Mengen von Wasserstoff und Sumpfgas ausgeschieden.

Die Kenntniss der hier berührten Vorgänge ist noch ganz in der Kindheit; weitere genaue Untersuchungen sind nothwendig, um uns in den Stand zu setzen, den im Organismus vor sich gehenden Stoffwechsel zu verfolgen und eine klare Vorstellung von den Einnahmen und Ausgaben des Körpers zu erhalten.

Nahrung der Pflanzen. Die Pflanzen haben das Vermögen, unorganisirte Materie in sich aufzunehmen, dieselbe in organisirte Stoffe, in Stärkemehl, Cellulose und Eiweisskörper zu verwandeln und ihre verschiedenen Organe daraus aufzubauen. Die Pflanze kann nur im Lichte gedeihen, ohne Son-

nenstrahlen können die Blätter nicht das Kohlendioxid der Atmosphäre zersetzen. Um die Atome des Kohlenstoffs und Sauerstoffs zu trennen, ist ein Aufwand von Kraft erforderlich, und diese Kraft liefern die schnell schwingenden Strahlen der Sonne; dieselben sind es, welche die Atome im Kohlendioxid aus einander reissen und dadurch die Blätter befähigen, den Kohlenstoff zurückzuhalten und den Sauerstoff wieder an die Luft abzugeben zur Benutzung für die Thiere. Erhitzt man eine Pflanze bei Luftzutritt, so verbrennt sie zu Kohlendioxid und hierbei wird genau dieselbe Menge von Kraft als Wärme frei, welche früher verbraucht wurde, um in Gestalt von Lichtschwingungen dieses Kohlendioxid zu zersetzen und die Pflanze aufzubauen. Das Licht und die Wärme, welche die brennende Steinkohle ausgiebt, ist daher nur das Licht und die Wärme der Sonne, welche Jahrtausende im Boden aufgespeichert lagen, und da die Existenz des Thierreiches von der des Pflanzenreiches abhängt, so kann man mit Recht Menschen und Thiere Kinder der Sonne nennen.

Neben organischen Verbindungen enthält der Pflanzenkörper immer bestimmte Mineralbestandtheile, welche beim Verbrennen als Asche zurückbleiben.

Den Kohlenstoff, welcher in den organischen Theilen enthalten ist, nimmt die Pflanze hauptsächlich aus der Luft auf; Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff werden theils von der Atmosphäre, theils vom Boden geliefert; die Salze werden der Pflanze aus dem Boden durch die Wurzeln zugeführt; man kann dieselben als den Mund der Pflanzen betrachten und die Blätter mit den Lungen der Thiere vergleichen. Die Pflanze findet in der Atmosphäre einen unerschöpflichen Vorrath von Kohlendioxid und Wasser. Ein Samenkorn kann sich aber nur in dem Boden entwickeln, welcher die Mineralbestandtheile enthält, welche die Pflanze zu ihrer Ausbildung bedarf, und sie sucht sich durch ihre Wurzeln gerade die auf, welche sie gebrauchen kann, und lässt andere daneben vorkommende zurück. Welche chemischen Veränderungen in der Pflanze vor sich gehen, wie dieselbe Kohlendioxid, Wasser und Ammoniak in Zucker, Cellulose und Eiweiss umwandelt, wissen wir bis jetzt ebensowenig, als warum der Schierling das giftige Coniin und der auf demselben Boden wachsende Weizen nahrhaftes Stärkemehl und Kleber hervorbringt.

Einige wild wachsende Pflanzen sind sehr allgemein verbreitet und gedeihen auf jedem Boden, andere sind auf ge-

wisse Localitäten beschränkt. Der Grund hiervon ist der, dass die ersteren zu ihrer Entwickelung nur solche Mineralbestandtheile nöthig haben, welche überall in dem Erdboden enthalten sind, während die letzteren gewisse Verbindungen in grösserer Menge zu ihrer Ausbildung erfordern. Die Flora der Kalkformation hat daher einen anderen Charakter als die des Sandsteins.

Cultivirten Pflanzen müssen mineralische Nährstoffe künstlich durch Düngung zugeführt werden, namentlich die zur Bildung von Samen nothwendigen Kaliumsalze und Phosphate (Holzasche, Knochenmehl). Der Dünger befördert ferner die üppige Entwickelung der Culturpflanzen durch die darin enthaltenen Stickstoffverbindungen, welche bei der Zersetzung Ammoniak liefern. Der Landwirth hat daher den Chemiker nöthig, um zu erfahren, welche Bestandtheile sein Boden enthält, welche Salze in den Pflanzen, die er bauen will, vorkommen, um zu wissen, welche Düngemittel er anwenden muss, um eine reichliche Ernte zu erzielen.

Der Theil der angewandten Chemie, welcher diesen Gegenstand behandelt, wird Agriculturchemie genannt. Forschungen auf diesem Gebiete, welches aufs Eifrigste bearbeitet wird, haben uns mit einer Reihe der wichtigsten Thatsachen bekannt gemacht, auf die wir hier nicht weiter eingehen können, sondern den Leser auf Werke über Agriculturchemie verweisen müssen.

Die künstliche Darstellung organischer Verbindungen.

Die Hauptbestandtheile des Thier- und Pflanzenkörpers bestehen aus Kohlenstoffverbindungen; die meisten enthalten, neben diesen Elementen, Sauerstoff und Wasserstoff und einige ausserdem auch Stickstoff. Dieselben entstehen alle aus Kohlendioxid, Wasser und Ammoniak; wie aber aus diesen einfachen Verbindungen, welche man leicht aus ihren Elementen darstellen kann, sich die complicirten des Pflanzenkörpers bilden, darüber wissen wir bis jetzt nichts. Man glaubte lange Zeit annehmen zu müssen, dass in der lebenden Natur die Elemente ganz anderen Gesetzen gehorchten, als in der todten, da alle Versuche, organische Verbindungen aus den Elementen künstlich darzustellen, misslangen. Es war im Jahre 1828, als Wöhler die Beobachtung machte, dass Ammoniumcyanat in wässeriger Lösung eingedampft sich in Harnstoff verwandelt. Da nun Ammoniumcyanat sich leicht aus den Elementen aufbauen lässt, so war damit zum erstenmale eine im thierischen Organismus sich bildende Verbindung künstlich dargestellt worden und die Schranke, welche man bis dahin zwischen organischen und unorganischen Verbindungen gezogen hatte, gefallen. Seit dieser Zeit hat man, besonders nachdem man die eigenthümliche Natur des Kohlenstoffs und seiner Verbindungen näher erkannt hatte, viele im Organismus entstehende Verbindungen künstlich dargestellt und täglich werden neue Synthesen ausgeführt, so dass, durch weitere Forschungen auf diesem Gebiete, man einmal dazu kommen wird näher zu verfolgen, wie der Pflanzenkörper sich aus Kohlendioxid, Wasser und Ammoniak aufbaut. Solche Synthesen organischer Verbindungen sind im Vorhergehenden schon viele erwähnt

oder angedeutet worden. Im Folgenden sind die wichtigsten derselben und die von allgemeiner Anwendung nochmals im Zusammenhange dargestellt.

Die Ameisensäure, welche sich in den Ameisen, in verschiedenen Raupenarten, in den Brennesseln und anderen Pflanzen findet, lässt sich synthetisch auf verschiedene Weise darstellen. Bringt man feuchtes Kohlendioxid mit Kalium zusammen, so erhält man neben saurem Kaliumcarbonat das Kaliumsalz der Ameisensäure:

$$2\,CO_2 + H_2O + K_2 = \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}CO_3 + \left.\begin{matrix}COH\\K\end{matrix}\right\}O.$$

Dasselbe Salz entsteht, wenn Kohlenoxid längere Zeit mit starker Kalilauge erhitzt wird:

$$CO + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}COH\\K\end{matrix}\right\}O.$$

Aus dem Kaliumsalze lässt sich durch Mineralsäuren leicht die Ameisensäure abscheiden.

Leitet man Kohlendioxid über erhitztes Kalium, so erhält man das Kaliumsalz der Oxalsäure, einer im Thier- und Pflanzenreiche sehr verbreiteten Verbindung:

$$2\,CO_2 + K_2 = C_2O_4K_2.$$

Wird ein Gemisch von Kohlendisulfiddampf und Schwefelwasserstoff über glühendes Kupfer geleitet, so bildet sich Sumpfgas:

$$CS_2 + 2\,H_2S + 8\,Cu = CH_4 + 4\,Cu_2S.$$

Durch Einwirkung von Chlor auf Sumpfgas entsteht Methylchlorid, das man leicht in andere Methylverbindungen überführen kann. Wird Methylalkohol mit oxydirenden Körpern zusammengebracht, so verwandelt er sich in Ameisensäure. Durch Erhitzen von Methyljodid mit Zink erhält man Aethan:

$$2\,CH_3J + Zn = C_2H_6 + ZnJ_2.$$

Indem man auf analoge Weise ein Atom Wasserstoff in dieser Verbindung wieder durch Methyl ersetzt, kommt man zu Propan, wird es durch Aethyl ersetzt, so erhält man Butan. Vermittelst dieser allgemeinen Reaction lässt sich also die ganze Reihe der Paraffine durch Synthese aus den Elementen darstellen; jeder dieser Kohlenwasserstoffe bildet aber den Ausgangspunkt für eine grosse Anzahl ein- und mehrwerthiger Verbindungen, von denen viele, wie z. B. die fetten Säuren, im Thier- und Pflanzenkörper enthalten sind. So kann man z. B. Buttersäure erhalten, wenn man Aethyljodid mit Zink erhitzt:

$$2\,C_2H_5J + Zn = C_4H_{10} + ZnJ_2,$$

das so erhaltene Butan durch Einwirkung von Chlor in Butylchlorid überführt:

$$C_4H_{10} + Cl_2 = C_4H_9Cl + HCl,$$

sodann das Butylchlorid mit Kaliumacetat erhitzt:

$$C_4H_9Cl + C_2H_3O_2K = C_2H_3O_2 . C_4H_9 + KCl,$$

und das Butylacetat mit Aetzkali behandelt:

$$C_2H_3O_2 . C_4H_9 + KOH = C_2H_3O_2K + C_4H_9 . OH.$$

Durch Oxydation des Butylalkohols erhält man dann Buttersäure:

$$C_4H_9 . OH + O_2 = C_4H_7O . OH + H_2O.$$

Wird Cyanwasserstoff mit Kalilauge erhitzt, so erhält man Ameisensäure:

$$CNH + KOH + H_2O = NH_3 + CHKO_2.$$

Ersetzt man im Methylalkohol die Gruppe HO durch Cyan, so erhält man das Acetonitril, welches, mit Kalilauge gekocht, Essigsäure liefert:

$$CH_3 . CN + KHO + H_2O = NH_3 + CH_3 . CO . OK.$$

Erhitzt man das Calciumsalz dieser Säure mit Calciumformiat, so entsteht Aldehyd:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CO.HH \end{array} + \begin{array}{c} H \\ | \\ CO.OH \end{array} = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ COH \end{array} + CO_2 + H_2O.$$

Mit Wasserstoff im Entstehungszustande zusammengebracht, geht der Aldehyd in Alkohol über, den man leicht in Propionitril überführen kann. Aus letzterer Verbindung erhält man durch Wiederholung obiger Reactionen Propionsäure, Propionaldehyd, Propionalkohol, Butyronitril u. s. w. und kann so die zwei Reihen der fetten Säuren und Alkohole leicht synthetisch aufbauen.

Von der Essigsäure ausgehend lässt sich die ganze Reihe der fetten Säuren künstlich darstellen, vermittelst der Reaction, welche auf Seite 332 beschrieben worden ist, und welche darin besteht, dass man im Methyl der Essigsäure Wasserstoff durch Alkoholradicale ersetzt.

Durch Einwirkung von Chlor auf Propylchlorid entsteht Propenylchlorid, $C_3H_5Cl_3$, das, mit Wasser unter Druck erhitzt, sich in Glycerin verwandelt. Erhitzt man letzteres mit fetten Säuren, so bilden sich die Bestandtheile der in den Pflanzen und Thieren vorkommenden Fette (s. S. 375).

Bei der ausserordentlich hohen Temperatur, welche durch den elektrischen Flammenbogen erzeugt wird, verbinden sich Kohlenstoff und Wasserstoff zu Acetylen, C_2H_2, welches sich weiter mit Wasserstoff zu Aethylen, C_2H_4, vereinigt. Wird aus diesem das Chlorhydrin, $C_2H_4\left\{\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}\right.$, dargestellt und dasselbe mit Kaliumcyanid erhitzt, so erhält man das Cyanhydrin, $C_2H_4\left\{\begin{matrix}CN\\OH\end{matrix}\right.$, welches, mit Kalilauge gekocht, Aethylenmilchsäure liefert, dieselbe Säure, welche im Muskelfleisch enthalten ist:

$$C_2H_4\left\{\begin{matrix}CN\\OH\end{matrix}\right. + KOH + H_2O = C_2H_4\left\{\begin{matrix}CO.OK\\OH\end{matrix}\right. + NH_3.$$

Im Aethylendichlorid lässt sich das Chlor durch Cyan ersetzen; das so dargestellte Cyanid giebt, mit Kalilauge gekocht, Bernsteinsäure:

$$C_2H_4\left\{\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right. + 2KOH + 2H_2O = C_2H_4\left\{\begin{matrix}CO.OK\\CO.OK\end{matrix}\right. + 2NH_3.$$

Durch Einwirkung von Brom auf Bernsteinsäure bilden sich Mono- und Dibrombernsteinsäure. Mit Wasser und Silberoxid erhitzt liefert die erstere dieser Säuren Aepfelsäure und die zweite Weinsäure:

$$2C_2H_3Br\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right. + Ag_2O + H_2O = 2C_2H_3(OH)\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right. + 2AgBr$$

$$C_2H_2Br_2\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right. + Ag_2O + H_2O = C_2H_2(OH)_2\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right. + 2AgBr.$$

Wenn man Acetylengas längere Zeit auf eine der dunklen Rothgluth nahe Temperatur erhitzt, so verwandelt es sich zum grossen Theil in Benzol:

$$3C_2H_2 = C_6H_6.$$

Da nun alle aromatischen Substanzen die Benzolgruppe enthalten und sich aus diesem Kohlenwasserstoff dadurch ableiten, dass Wasserstoff in demselben durch andere Elemente oder Radicale ersetzt wird, so lassen sich auch viele der natürlich vorkommenden aromatischen Verbindungen künstlich im Laboratorium darstellen. So giebt Brombenzol, mit Natrium und Kohlendioxid behandelt, Benzoësäure:

$$C_6H_5Br + Na_2 + CO_2 = NaBr + C_6H_5.CO_2Na.$$

Diese Säure entsteht auch, wenn man Toluol oder Methyl-

benzol oxydirt, und ihr Aldehyd, das Bittermandelöl, wird künstlich dargestellt durch Erhitzen von Benzylenchlorid mit Quecksilberoxid.

Erhitzt man Benzamid mit Chloressigsäure, so entsteht die im Harne der Pflanzenfresser enthaltene Hippursäure:

$$C_6H_5.CO.NH_2 + CH_2Cl.CO_2H = C_6H_5.CO.NH(CH_2.CO_2H) + HCl.$$

Wie beim Benzol erwähnt, lässt sich dasselbe leicht in Phenol überführen. Phenol mit Natrium und Kohlendioxid behandelt giebt Salicylsäure:

$$CO_2 + C_6H_5ONa = C_6H_4(OH)CO_2Na.$$

Die Salicylsäure findet sich in den Blumen von *Spiraea ulmaria*, und der Methyläther derselben ist das wohlriechende Oel von *Gaultheria procumbens*. Durch Einwirkung von Chloroform auf eine alkalische Phenollösung entsteht Salicylaldehyd, $C_6H_4(OH)COH$, eine wohlriechende Flüssigkeit, welche als ätherisches Oel in verschiedenen Spiraeaarten und anderen Pflanzen vorkommt. Die Natriumverbindung dieses Aldehyds giebt, mit Essigsäureanhydrid erhitzt, Cumarin, den wohlriechenden Stoff des Waldmeisters und der Tonkabohnen (s. S. 413).

Wird die Dijodsalicylsäure mit Aetzkali erhitzt, so erhält man die in den Galläpfeln vorkommende Gallussäure:

$$C_6H_2J_2(OH)CO_2H + 3\,KOH = C_6H_2(OH)_3CO_2K + 2\,JK + H_2O.$$

Die Zimmtsäure, welche im Storax, im Perubalsam in verschiedenen Arten von Benzoëharz u. s. w. enthalten ist, wird künstlich erhalten, wenn man Acetylchlorid mit Bittermandelöl erhitzt:

$$C_6H_5.COH + C_2H_3OCl = HCl + C_6H_5.C_3H_3O_2.$$

Der Aldehyd dieser Säure ist das wohlriechende Zimmtöl; das selbe kann leicht aus Zimmtsäure erhalten werden, wenn man ein Salz derselben mit einem ameisensauren Salze erhitzt:

$$C_6H_5.C_3H_2NaO_2 + CHNaO_2 = C_6H_5.C_3H_3O + CO_3Na_2.$$

Behandelt man ein Gemenge von Brombenzol und Methyljodid mit Natrium, so entsteht Toluol, $C_6H_5.CH_3$. Ersetzt man in diesem ein Atom Wasserstoff durch Benzol und erhitzt das Benzyltoluol mit Bleioxid, so entsteht Anthracen, $C_{14}H_{10}$ (s. S. 423). Durch Oxydation geht das Anthracen in Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2$, über; wird dasselbe durch Schwefelsäure erhitzt, und das Product mit Aetznatron geschmolzen, so entsteht der prächtige Farbstoff der Krappwurzel, das Alizarin

dasselbe wird jetzt in so grosser Menge künstlich dargestellt, dass es den Krapp vollständig verdrängt hat.

Die Synthese des Indigos aus Zimmtsäure ist auf Seite 419 beschrieben worden.

Die hier gegebenen Beispiele, die noch um viele hätten vermehrt werden können, zeigen zur Genüge, dass man jetzt schon eine grosse Anzahl von Verbindungen, welche durch den Lebensprocess im Thier- und Pflanzenkörper gebildet werden, künstlich darstellen kann.

Die nächste Zeit wird uns noch viele neue solcher Synthesen kennen lehren; voraussichtlich werden die als Arzneimittel so wichtigen Alkaloïde, sowie die verschiedenen Arten von Zucker u. s. w. nächstens durch Synthese im Laboratorium dargestellt werden; denn eine jede organische Verbindung, die keine organisirte Structur besitzt, lässt sich künstlich darstellen, sobald ihre chemische Constitution richtig erkannt ist.

ALPHABETISCHES SACHREGISTER.

A.

Abraumsalz, Stassfurter 176. 224.
Acetal 357.
Acetaldehyd 328.
Acetamid 334.
Acetate 330.
„ Erkennung 331.
Acetenylbenzol 411.
Acetessigäther 331.
Acetessigsäureester 332.
Aceton 336.
Acetone 313.
Acetonitril 312. 318.
Acetylchlorid 333.
Acetylen 81. 380.
Acetyloxid 310. 333.
Acetylperoxid 333.
Acetylverbindungen 328.
Aconitsäure 369.
Acroleïn 377.
Acrylsäure 377.
Addition 285.
Additionsprodukte der aromastischen Gruppe 425.
Aepfelsäure 366.
„ Synthese 367. 450.
Aequivalente Elemente 148.
Aethan 323.
Aethen 81.
Aethenylbenzol 411.
Aether 322.
Aether, gemischte 323.
Aethin 81. 380.
Aethylacetamid 334.
Aethylacetat 310. 331.
Aethyläther 309. 322.
Aethyalkohol 320.
Aethylamin 345.
Aethylbenzol 411.
Aethylborat 328.
Aethylbromid 324.
Aethylbutyrat 337.
Aethylcarbamin 324.
Aethylcarbimid 343.
Aethylcarbonate 327.
Aethylchlorid 309. 324.
Aethylen 81. 354.
Aethylenalkohol 354.
Aethylenchlorhydrat 355.
Aethylendiacetat 354.
Aethylendibromid 354.
Aethylendichlorid 354.
Aethylendijodid 354.
Aethylenglycol 354.
Aethylenmilchsäure 360.
„ Synthese 450.
Aethylenoxid 355.
Aethylformiat 328.
Aethylhydrosulfid 326.
Aethyliden 357.
Aethylidendichlorid 357.
Aethylidenmilchsäure 360.
Aethylidenverbindungen 357.
Aethyljodid 324.

Aethyllactat 358.
Aethylmethylcarbinol 337.
Aethylmilchsäure 359.
Aethylnitrat 326.
Aethylnitrit 325.
Aethylnitrolsäure 325.
Aethyloxalat 364.
Aethyloxalsäure 364.
Aethylphosphate 327.
Aethylphosphin 346.
Aethylpropinyläther 381.
Aethylschwefelsäure 322. 326.
Aethylsilicate 328.
Aethylsulfid 326.
Aethylsulfinhydroxid 326.
Aethylsulfinjodid 326.
Aethylverbindungen 320.
Aethylwasserstoff 323.
Aetzammoniak 68.
Aetzkali 177.
Aetznatron 182.
Aetzsublimat 215.
Agriculturchemie 446.
Alaun 224.
Alaune 224.
Alaunerde 223.
Alaunschiefer 224.
Albumin 438.
Aldehyde 310.
Aldehydammoniak 329.
Algarothpulver 255.
Alizarin 424.
„ künstliches 424. 451.
Alkali, flüchtiges 68.
Alkaliblau 418.
Alkalien 58. 166.
Alkalimetalle 166. 174.
Alkalisch 58.
Alkalische Erden 166.
Alkaloïde 431.
„ sauerstofffreie 431.
„ sauerstoffhaltige 433.
Alkarsin 347.
Alkohol 320.
„ absoluter 321.
Alkohole, primäre 308.
„ secundäre 313.
„ tertiäre 314.
Alkoholgährung 392.
Alkoholgehalt der Getränke 321.
Alkoholradicale, einwerthige 308.
„ zweiwerthige 351.
Allotropie 70.
Alloxan 371.
Allyl 376.
Allyläthyläther 377.
Allylalkohol 376.
Allylen 381.
Allylensilber 381.
Allyljodid 376.
Allylsulfid 377.
Allylthiocarbimid 377.
Allylverbindungen 376.
Aluminium 222.
Aluminiumacetat 331.
Aluminiumchlorid 223.
Aluminiumhydroxid 223.
Aluminiumnatriumfluorid 223.
Aluminiumoxyd 223.
Aluminiumsulfat 223.
Amalgame 159.
Amalgamation des Silbers 217.
Ameisensäure 319.
„ Synthese 319. 448. 449.
Ameisensäureäther 328.
Amide 311.
„ der Oxalsäure 364.
Amidoazobenzol 401.
Amidoazonaphtalin 422.
Amidobenzoësäure 405.
Amidobenzol 399.
Amidocapronsäure 361.
Amidoessigsäure 359.
Amidoglycerinsäure 440.
Amidonaphtalin 422.
Amidotoluol 403.
Amine 309. 342.
Ammoniak 65.
„ flüssiges 66.
„ kohlensaures 189.
Ammoniake, zusammengesetzte 311.
Ammoniakwasser der Gasfabriken 82. 224.
Ammonium 188.
Ammoniumacetat 331.
Ammoniumalaun 224.
Ammoniumcarbamat 189.
Ammoniumcarbonat 188.
„ normales 189.

Ammoniumcarbonat, saures 189.
Ammoniumchlorid 189.
Ammoniumcyanat 303. 447.
Ammoniumformiat 320.
Ammoniumhydrosulfid 190.
Ammoniummetavanadat 259.
Ammoniummolybdat 247.
Ammoniumnatriumphosphat 190.
Ammoniumnitrat 189.
Ammoniumnitrit 189.
Ammoniumphosphate 190.
Ammoniumphosphomolybdat 133. 247.
Ammoniumsalze 68. 188.
Ammoniumsulfat 190.
Ammoniumsulfid 190.
Ammoniumsulfocyanat 307.
Amorph 72. 168.
Amygdalin 430.
Amylacetat 339.
Amylalkohol 339.
Amylwasserstoff 340.
Analyse, chemische 15.
„ organischer Verbindungen 289.
Analyse, quantitative 15.
Anethol 412.
Angelicasäure 378.
Anhydrit 193.
Anhydride 60. 162.
Anilin 399.
Anilinblau, lösliches 418.
Anilingelb 402.
Anilingrün 417.
Anilinpurpur 400.
Anilinroth 416.
Anilinsulfonsäure 402.
Analinviolett 417.
Anisaldehyd 412.
Anisöl 412.
Anissäure 412.
Anthracen 423.
„ künstliches 424. 451.
Anthracengruppe 423.
Anthrachinon 424. 451.
Anthrapurpurin 425.
Antimon 254.
Antimonbasen 348.
Antimonglanz 254.
Antimonoxychlorid 356.
Antimonpentachlorid 256.
Antimonpentasulfid 256.
Antimonpentoxid 255.
Antimonsäure 255.
Antimontrichlorid 255.
Antimontrioxid 255.
Antimontrisulfid 256.
Antimonwasserstoff 256.
Apatit 195.
Apomorphin 434.
Arabin 388.
Aromatische Verbindungen 393.
„ „ Synthese 450.
Arragonit 192.
Arsen 138.
„ Nachweis 142.
Arsenbasen 347.
Arsendimethyl 348.
Arsendisulfid 141.
Arsenige Säure 139.
Arsenik 139.
Arsenpentasulfid 142.
Arsenpentoxid 140.
Arsenreactionen 142.
Arsensäure 140.
Arsentrichlorid 141.
Arsentrioxid 139.
Arsentrisulfid 141.
Arsenwasserstoff 141.
Asparagin 367.
Aspirator 48.
Athmung 443.
Atmosphäre 43.
Atom 52. 143.
Atomgewichte 8. 16. 51.
Atomgewichtsfunction, periodische 267.
Atomgewichtstabelle 8.
Atomtheorie 51.
Atomwärme 154.
Atropin 437.
Aurate 262.
Aurin 418.
Auripigment 141.
Ausdehnungscoëfficient der Gase 23.
Austraterebenten 427.
Azofarbstoffe 402.
Azosulfonsäuren 402.
Azote 43.

B.

Bänderspectrum 270.
Balsame 429.
Bankazinn 250.
Baryt 196.
Baryum 196.
Baryumchlorid 197.
Baryumchromat 246.
Baryumdioxid 196.
Baryumhydroxid 196.
Baryummonoxid 196.
Baryumnitrat 197.
Baryumsulfat 197.
Baryumsulfid 197.
Baryumverbindungen, Erkennung 197.
Basen 58. 160.
Basische Hydroxide 162.
" Oxide 58. 160.
" Salze 164.
Benzaldehyd 404. 430.
Benzoate 405.
Benzoësäure 404. 450.
Benzoësäureanhydrid 405.
Benzol 393. 396.
Benzolderivate 396.
Benzolhexachlorid 425.
Benzolkern 393.
Benzolsulfonsäure 397.
Benzonitril 404.
Benzoylamidoessigsäure 405.
Benzoylchlorid 405.
Benzoyloxid 405.
Benzoylperoxid 405.
Benzylalkohol 404.
Benzylamin 404.
Benzylchlorid 403.
Benzylcinnamat 413.
Benzylenchlorid 404.
Benzylgruppe 403.
Bergkrystall 123.
Berlinerblau, lösliches 301.
" unlösliches 301.
Bernsteinsäure 365.
Bernsteinsäureanhydrid 365.
Bertholett's Knallsilber 221.
Beryll 198.
Beryllium 198.
Bessemer Stahl 240.
Bienenwachs 341.
Bier, Alkoholgehalt 321.
Birnöl 339.
Bittermandelöl 404.
" künstliches 451.
Bittersalz 199.
Bitterwässer 199.
Blattgold 261.
" unechtes 89.
Blausäure 87. 299.
Blei 203.
" Nachweis im Trinkwasser 204.
Bleiacetat 331.
" basisches 205. 331.
Bleicarbonat 205.
Bleichen mit Chlorkalk 95.
Bleichlorid 206.
Bleichromat 246.
" basisches 246.
Bleidioxid 205.
Bleiessig 331.
Bleiglanz 203. 206.
Bleiglas 205. 225.
Bleiglasur 205.
Bleiglätte 204.
Bleihydroxid 204. 205.
Bleijodid 205.
Bleikammer 112.
Bleikammerkrystalle 114.
Bleinitrat 205.
Bleioxid 204.
Bleipflaster 373.
Bleiseife 373.
Bleisulfat 206.
Bleisulfid 206.
Bleiteträthyl 351.
Bleitriäthyl 351.
Bleitriäthylchlorid 351.
Bleiverbindungen, Erkennung 206.
Bleivitriol 206.
Bleiweiss 205.
Bleiweissfabrikation 205.
Bleizucker 331.
Blut 440.
Blutkörperchen 440.
Blutlaugensalz, gelbes 301.
" rothes 302.
Blutwärme 441.
Bor 127.
Boräthyl 348.

Borax 128. 186.
Borfluorwasserstoff 129.
Borneocampher 428.
Borneol 428.
Borsäure 128.
Bortrichlorid 129.
Bortrifluorid 129.
Bortrioxid 128.
Bournonit 256.
Branntwein 321.
Brasileïn 419.
Brasilin 419.
Brauneisenstein 235.
Braunit 229.
Braunkohle 72.
Braunspath 229.
Braunstein 230.
Brechweinstein 368.
Brennmaterialien 72.
Brenzcatechin 399.
Brenztraubensäure 368.
Brenzweinsäure 368.
Brom 98.
Bromsäure 100.
Bromwasserstoff 99.
Bronze 210.
Brucin 435.
Bunsen's Brenner 84.
Butan 338.
Buttersäure 337.
„ Synthese 448.
Buttersäureäther 337. 340.
Buttersäuregährung 392.
Butylalkohol, normaler 337.
„ secundärer 338.
„ tertiärer 314. 338.
Butylgruppe 337.

C.

Cadmium 202.
Cadmiumjodid 202.
Cadmiumoxid 202.
Cadmiumsulfat 202.
Cadmiumsulfid 202.
Cäsium 187.
Caffeïn 372.
Calcium 191.
Calciumcarbonat 192.
Calciumchinat 426.
Calciumchlorid 194.
Calciumfluorid 195.
Calciumhydroxid 192.
Calciumhypochlorit 94. 194.
Calciumoxalat 364.
Calciumoxid 192.
Calciumphosphate 130. 132. 195.
Calciumsulfat 193.
Calomel 215.
Campher 428.
Camphersäure 428.
Capelle 217.
Caprinsäure 341.
Capronsäure 340.
Caprylalkohol 341.
Caprylsäure 341.
Caramel 384.
Carbamid 305.
Carbaminsäure 405.
Carbolsäure 397.
Carbon 69.
Carbonate 70.
Carbonyl 304.
Carbonylchlorid 304.
Carbonylsulfid 305.
Carbonylverbindungen 304.
Carboxyl 312.
Carnallit 199.
Carré's Eismaschine 37. 67.
Caseïn 439.
Cassius' Goldpurpur 252.
Catechu 398.
Cellulose 390.
Cementstahl 240.
Cer 222.
Cerebrin 441.
Cerit 222.
Cerylalkohol 341.
Cerylcerotat 341.
Cetylalkohol 341.
Cetylpalmitat 341.
Chamäleon, mineralisches 231.
Chilisalpeter 186.
Chinasäure 426.
Chinicin 436.
Chinidin 436.
Chinin 435.
Chininsulfat 436.
Chinon 399.
Chlor 88.

Chloral 329.
Chloralhydrat 329.
Chloranil 399.
Chlorbenzol 394.
Chlorhydrine 374.
Chlorige Säure 96.
Chlorite 96.
Chlorkalk 194.
Chlorkalkbleiche 95.
Chlormonoxid 94.
Chloroform 317.
Chlorperoxid 96.
Chlorsäure 95.
Chlorschwefel 120.
Chlorstickstoff 97.
Chlorsulfonsäure 116.
Chlortetroxid 92.
Chlortrioxid 96.
Chlor und Kohlenstoff 98.
Chlorwasserstoff 91.
Cholesterin 441.
Cholestrophan 372.
Cholin 356.
Cholsäure 441.
Chondrin 439.
Chrom 243.
Chromalaun 244.
Chromeisenstein 243.
Chromgelb 246.
Chromichlorid 244.
Chromihydroxid 244.
Chromioxid 244.
Chromochlorid 244.
Chromohydroxid 244.
Chromoxichlorid 246.
Chromroth 246.
Chromsäure 245.
Chromtrioxid 245.
Chromylchlorid 246.
Chrysoïdin 402.
Cinchonicin 436.
Cinchonidin 436.
Cinchonin 436.
Cinnamaldehyd 412.
Cinnameïn 413.
Cinnamylalkohol 412.
Cinnamylcinnamat 413.
Citraconsäure 370.
Citrate 370.
Citronensäure 369.
Cocaïn 437.
Codeïn 434.
Cölestin 195.
Coke 73. 82.
Collodium 391.
Collodiumwolle 391.
Colloïde 124.
Colophonium 429.
Coniferin 408.
Coniferylalkohol 408.
Coniin 432.
Conydrin 432.
Corallin 418.
Cresol 403.
Crotonaldehyd 378.
Crotonitril 378.
Crotonsäure 378.
Cumarin 413.
Cumarsäure 413.
Cumol 412.
Cuprammoniumchlorid 212.
Cuprammoniumsulfat 212.
Cuprioxid 211.
Cuprochlorid 213.
Cuproxid 213.
Curare 435.
Curarin 435.
Cyan 87. 299.
Cyanamid 304.
Cyanchloride 303.
Cyangas 88. 299.
Cyanide 300.
Cyanmelid 303.
Cyannaphtaline 423.
Cyansäure 303.
Cyanuramid 304.
Cyanurchlorid, festes 303.
Cyanursäure 303.
Cyanverbindungen 87. 299.
Cyanwasserstoff 299.
Cymol 414.

D.

Dalton's Atomtheorie 51.
Dampfdichte 295.
Davy's Sicherheitslampe 86.
Dehnbarkeit der Metalle 154.
Destillation 40.
" fractionirte 297.

Destillation, trockne 65.
Dextrin 387.
Dextrose 386. 387.
Diacetamid 334.
Diäthyl 338.
Diäthyläther 322.
Diäthylamin 345.
Diäthylcarbonat 328.
Diäthyllactat 358.
Diäthyloxalsäure 361.
Diäthylphosphin 346.
Diäthylsulfat 327.
Dialyse 124.
Diamant 70.
Diamidoazobenzol 402.
Diamidobenzol 402.
Diastase 390.
Diiazoamidobenzol 401.
Diazobenzolnitrat 400.
Diazobenzolsulfat 401.
Diazobenzolverbindungen 401.
Dibenzyl 415.
Dibrombenzole 409.
Dibromnitracetonitril 335.
Dicarboxyl 363.
Dichloräthan 357.
Dichloressigsäure 333.
Dicyan 88. 299.
Didym 222.
Diffusion der Gase 27. 443.
Digallussäure 408.
Dimethylamin 344.
Dimethyläther 316.
Dimethylanilin 401.
Dimethylbenzol 409.
Dimethylcarbinol 313. 336.
Dimethylparabansäure 372.
Dimorph 71. 174.
Dinitrobenzol 397.
Dinitronaphtol 423.
Dioxybenzoësäure 407.
Dioxytoluol 403.
Diphenyl 415.
Diphenylacetylen 415.
Diphenyläthan 415.
Diphenyläthylen 415.
Diphenylamin 401.
Diphenylbenzol 416.
Diphenyltolylmethan 416.
Dischwefelsäure 111.
Disubstitutionsproducte 409.
Ditolyl 415.
Dolomit 192. 198.
Doppelte Zersetzung 55.
Drummond's Kalklicht 33. 274.
Düngemittel 446.
„ phosphorsäurehaltige 195.
Düngung der Pflanzen 446.
Dulcit 383.
Durol 414.
Dynamit 374.

E.

Ecgonin 437.
Einfache Körper 7.
Eis 33.
Eisen 231.
Eisen, Metallurgie dess. 237.
„ galvanisirtes 201.
Eisenacetat 331.
Eisenchlorid 236.
Eisenchlorür 234.
Eisenglanz 235.
Eisenhydroxid 233.
Eisenkies 235.
Eisenmonoxid 234.
Eisenoxid, schwarzes 236.
Eisenoxidhydrat 235.
Eisenoxidul 234.
Eisensäure 236.
Eisensesquioxid 235.
Eisensulfid 235.
Eisenvitriol 234.
Eisessig 330.
Eismaschine, Carré's 37. 67.
Eispunkt 33. 39.
Eiweisskörper 437.
Elaïdinsäure 379.
Elaïnsäure 378.
Electrolyse des Wassers 30.
Elementaranalyse, organische 289.
Elemente 7.
„ chemischer Werth ders. 147.
„ natürliches System ders. 267.
„ Tafel ders. 8. 267.
Empirische Formeln 285.
Emulsin 430.

Eosin 419.
Erbium 222.
Erdalkalimetalle 166. 191.
Erden 167. 222.
Erythrin 403.
Erythrit 381.
Essig 330.
Essigäther 331.
Essigsäure 330.
Essigsäureanhydrid 310. 333.
Essigsäuresalze 330.
„ Erkennung 331.
Eudiometer 25. 45.
Eudiometrische Analyse der Luft 45.
Eugenol 412.
Euxenit 222.

F.

Fahlerz 256.
Farbeflechten 366. 403.
Farbhölzer 419.
Feldspath 224.
Fensterglas 225.
Ferribenzoat 405.
Ferrichlorid 236.
Ferricyanwasserstoffsäure 302.
Ferrihydroxid 235.
Ferrioxid 235.
Ferriverbindungen 235.
„ Erkennung 236.
Fermente 391.
Ferrocarbonat 235.
Ferrochlorid 234.
Ferrocyanwasserstoffsäure 301.
Ferrohydroxid 234.
Ferrolactat 360.
Ferrosulfat 234.
Ferrosulfid 234. 235.
Ferroverbindungen 234.
„ Erkennung 236.
Ferroxid 233.
Fette 373. 374. 449.
Fette Oele 373. 374. 378. 379.
Fette Säuren 310. 341. 373. 374. 378. 449.
Fette Säuren, Glycerinäther ders. 374.
Fettkörper 285. 307.
Fettsaure Salze 373.
Feuchtigkeit der Luft 49.
Feuerstein 123.
Fibrin 438.
Fibroïn 439.
Fixsterne, Zusammensetzung ders. 275.
Flamme 83.
„ Leuchtkraft 83.
Flechten, farbengebende 366. 403.
Fleischfaser 438.
Fleischflüssigkeit 360.
Fleischmilchsäure 360.
Flintglas 225.
Flüchtige Oele 428.
Fluor 103.
Fluoresceïn 419.
Fluorescin 419.
Fluorwasserstoff 103.
Flusssäure 104.
Flussspath 103. 195.
Formaldehyd 318.
Formamid 320.
Formiate 320.
Formeln, empirische 285.
„ rationelle 285.
Formylverbindungen 318.
Fractionirte Destillation 297.
Fraunhofer's Linien 273. 275.
Frischherd 239.
Fruchtzucker 384. 385. 387.
Fuchsin 416.
Fulminate 335.
Fumarsäure 367.

G.

Gadolinit 222.
Gährung 391.
Galactose 385. 387.
Galle 441.
Gallium 228.
Gallussäure 408.
Galmei 200. 201.
Galvanisirtes Eisen 201.
Gas, Leucht- 82.
„ ölbildendes 81. 354.
Gasbrenner, Bunsen'scher 84.
Gase, Ausdehnung 23.
„ Diffusion 27. 443.
„ Messen 25.

Gase, physikalische Eigenschaften 23.
Gase, Verbindungsgesetze ders. 52.
„ Verhalten zum Druck 24.
„ Volumgewichte ders. 53.
Gastheer 82.
Gaultheria procumbens 315. 407. 451.
Gaultheriaöl 315. 407. 451.
Gefrierpunkt 33. 39.
Gehirn 441.
Geistige Getränke 320.
Gelbbleierz 247.
Gemenge, mechanisches 1.
Gerbsäure 408.
Gerbstahl 240.
Gerstenzucker 384.
Gewicht, specifisches 17.
Gewichtseinheit 5.
Gewichtssynthese des Kohlendioxides 76.
Gewichtssynthese des Wassers 32.
Gewichtssystem, französisches 5.
Glanzkobalt 241.
Glas 225.
„ böhmisches 225.
„ gefärbtes 226.
„ grünes 225.
Glassorten, Analyse ders. 226.
Glasur 227.
Glaubersalz 186.
Gleichwerthige Elemente 148.
Glockenspeise 158. 210.
Glutaminsäure 438.
Glutarsäure 438.
Glycerin 373.
Glycerinäther 374. 375.
„ der Alkoholradicale 375.
„ „ fetten Säuren 374.
Glycerinphosphorsäure 374.
Glycerinsäure 375.
Glyceryltristearat 373.
Glycocholsäure 441.
Glycocholl 359. 441.
Glycogen 388.
Glycolacetate 355.
Glycole 352.
Glycolsäure 359.
Glycoside 430.
Gold 260.
Goldmonochlorid 261.
Goldpurpur 252.
Goldschwefel 256.
Goldtrichlorid 261.
Goldtrioxid 262.
Grammgewicht 5.
Granat 224.
Graphit 71. 239.
Grauspiessglanz 254. 256.
Greenockit 203.
Grubengas 80. 316.
Grünspan 210. 331.
„ edler 210.
Guajacol 398.
Guano 370.
Guarana 372.
Guignet's Grün 244.
Gummi 389.
Gummi-Traganth 388.
Gusseisen 239.
Gussstahl 240.
Guttapercha 429. 430.
Gyps 193.

H.

Haare 439.
Hämaglobin 440.
Hämateïn 419.
Hämatoxylin 419.
Hämin 440.
Hagel 49.
Hammerschlag, Eisen- 233.
„ Kupfer- 210.
Harn 442.
Harnsäure 370.
Harnsteine 200. 370.
Harnstoff 305.
„ Synthese 447.
Harze 429.
Hausmannit 230.
Hefe 392.
Heptaldehyd 341.
Heptylalkohol 341.
Heptylsäure 341.
Hexachloräthan 324.
Hexagonales Krystallsystem 171.
Hexan 340.

Hexylalkohol, normaler 340.
" secundärer 383.
Hippursäure 405.
Höllenstein 219.
Hofmann's Violette 417.
Hoffmannstropfen 323.
Hohofen 237.
Holzdestillation 315. 330.
Holzessig 330.
Holzgeist 315.
Holzkohle 72.
Homobrenzcatechin 398.
Homologe Reihen 281.
Honigstein 414.
Honigsteinsäure 414.
Hornblei 206.
Horngewebe 439.
Hornsilber 220.
Hydraulischer Mörtel 192.
Hydrochinon 399.
Hydrogen 18.
Hydrogenium 159.
Hydroindigotin 420.
Hydroxide 58. 160.
Hydroxylamin 191.
Hygrometer 50.
Hyoscin 437.
Hyoscyamin 437.
Hypochlorite 94.
Hyponitrite 62.

I. J.

Indican 431.
Indigo 419.
" Synthese aus Zimmtsäure 419.
Indigoblau 419.
Indigocarmin 420.
Indigodischwefelsäure 420.
Indigodisulfonsäure 420.
Indigogruppe 419.
Indigoküpe 420.
Indigopurpursäure 420.
Indigotin 419.
Indigotinmonosulfonsäure 420.
Indigoweiss 420.
Indium 227.
Indol 421.
Inosit 441.
Inulin 388.
Jod 100.
Jodpentoxid 102.
Jodsäure 102.
Jodstickstoff 102.
Jodwasserstoff 101.
Iridium 266.
Iridiumtetrachlorid 266.
Isatin 421.
Isobernsteinsäure 365.
Isobuttersäure 337.
Isobutylalkohol 337.
Isobutyronitril 337.
Isocapronsäure 340.
Isomerie 287.
" physikalische 426.
Isomorph 174.
Isopentan 340.
Isophtalsäure 411.
Isopropin 381.
Isopropyljodid 336.
Isopropylnitrol 336.
Itaconsäure 370.

K.

Käseoxid 361.
Kakodyl 347.
Kakodyloxid 348.
Kakodylsäure 348.
Kali, doppeltkohlensaures 179.
Kaliglas 225.
Kalilauge 177.
Kalium 174.
Kaliumacetat 331.
Kaliumäthyl 350.
Kaliumäthylcarbonat 328.
Kaliumalaun 224.
Kaliumaurat 262.
Kaliumcarbonat 179.
" saures 179.
Kaliumchlorat 180.
Kaliumchlorid 180.
Kaliumchlorchromat 246.
Kaliumchromat 245.
Kaliumcyanid 300.
Kaliumdichromat 245.
Kaliumferrat 236.
Kaliumferricyanid 302.

Kaliumferrocyanid 301.
Kalium-Goldcyanid 300.
Kaliumhydroxid 177.
Kaliumhydrosulfat 181.
Kaliumhydrosulfid 180.
Kaliumjodid 180.
Kaliummanganat 230.
Kaliummonoxid 176.
Kaliummonosulfid 180.
Kalium-Natriumtartrat 368.
Kaliumnitrat 177.
Kaliumoxalate 364.
Kaliumperchlorat 97.
Kaliumpermanganat 231.
Kalium-Platinchlorid 181.
Kalium-Silbercyanid 300.
Kaliumsulfat 181.
Kaliumsulfide 180.
Kaliumsulfocyanat 303.
Kaliumtartrat, normales 368.
„ saures 368.
Kaliumtetroxid 176.
Kaliumthiocyanat 303.
Kaliumtrichromat 245.
Kaliumverbindungen, Kennzeichen 181.
Kalk 192.
„ gelöschter 192.
Kalkspath 192.
Kalkstein 191.
Kalkwasser 192.
Kammersäure 114.
Kandiszucker 384.
Kaolin 224.
Kanonenmetall 158. 210.
Kartoffelstärke 389.
Kautschuk 429.
Keimsporen 392.
Kelp 100.
Kerzenflamme 83.
Kesselstein 193.
Ketone 313.
Kiefern-Cambialsaft 408.
Kiemen 443.
Kiesel 123.
Kieselerde 124.
Kieselfluorbaryum 197.
Kieselfluorwasserstoffsäure 127.
Kieselsäure 124.
Kieserit 199.
Kirchhoff's spectralanalytische Untersuchungen 274.
Kirschgummi 388.
Klauen 439.
Kleber 439.
Knallgas 30.
Knallgasgebläse 33.
Knallgold 262.
Knallquecksilber 335.
Knallsaure Salze 335.
Knallsäure 335.
Knallsilber 221. 335.
Knoblauchöl 377.
Knochen 440.
Knochenasche 440.
Knochenkohle 72.
Kobalt 241.
Kobaltchlorid 241.
Kobalthydroxid 241.
Kobaltmonoxid 241.
Kobaltnitrat 241.
Kobaltsäure 242.
Kobaltsesquioxid 242.
Kobaltsulfat 241.
Kobaltsulfid 241.
Kochen 36.
Kochsalz 88. 183.
Königswasser 93.
Körperwärme 440. 444.
Kohle 72.
Kohlendioxid 73.
„ Gewichtssynthese 76.
„ als Pflanzennahrung 444.
„ als Product des Stoffwechsels 443.
Kohlendisulfid 120.
Kohlenhydrate 383.
Kohlenoxid 78.
Kohlensäure 73.
Kohlenstoff 69.
Kohlenstoffkern der aromatischen Verbindungen 393.
Kohlenstoffreichere Substanzen 285.
Kohlenstoffverbindungen 278.
Kohlentetrachlorid 317.
Kohlenwasserstoffe 79. 80.
Kohlenwasserstoffe der
Aethylenreihe 353.
Benzolreihe 395.
Reihe $C_n H_{2n+2}$ 307.

Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_n H_{2n-2}$ 379.
Korksäure 366.
Korund 223.
Krapp 424.
Krapplacke 425.
Kreatin 371.
Kreatinin 372. 442.
Kreide 191.
Kreosol 398.
Kreosot 398.
Kryolith 103. 223.
Kryophor 36.
Krystalle 168.
„ Ecken 169.
„ Flächen 169.
„ Kanten 169.
„ Spaltbarkeit 168.
Krystallographie 168.
Krystalloïde 124.
Krystallsysteme 169.
Krystallwasser 41.
Kupfer 209.
Kupferarsenit 212.
Kupfercarbonat 212.
Kupferchlorid 211.
Kupferchlorür 213.
Kupferhammerschlag 210.
Kupferhydrid 213.
Kupferindig 213.
Kupferkies 209.
Kupferlasur 212.
Kupferlegirungen 210.
Kupfermetavanadat 259.
Kupfernickel 242.
Kupfernitrat 211.
Kupferoxid 211.
Kupferoxidul 213.
Kupferstein 209. 218.
Kupfersulfat 211.
Kupfersulfid 212.
Kupferverbindungen, Erkennung 213.
Kupfervitriol 211.
Kupferwasserstoff 213.

L.

Lab 439.
Lackfarben 223.
Lackmus 403.
Lackmusflechte 366.
Lactate 360.
Lanthan 222.
Lasurstein 227.
Latente Wärme 34. 36.
Laurinsäure 341.
Lecithin 375.
Legirungen 158.
Legumin 439.
Leichtmetalle 153.
Leim 439.
Leinölsäure 379.
Lepidolith 187. 188.
Letternmetall 254.
Leucaniline 417.
Leuchtgas 82.
Leuchtgasflamme 84.
Leuchtkraft des Gases 83.
Leucin 361.
Leucinsäure 361.
Leukaurin 418.
Levulose 387.
Licht 269.
„ bei Ernährung der Pflanzen 443. 444.
Licht in der Photographie 220.
Linien, Fraunhofer'sche 273. 275.
Linienspectrum 270.
Linksweinsäure 369.
Lithium 188.
Löffelkrautöl, ätherisches 345.
Löthrohr 85.
Luft 43.
„ Analyse 45.
Lungen 441. 443.
Luppe 239.
Lustgas 61.

M.

Maasssystem, französisches 5.
Magdalaroth 422.
Magensaft 442.
Magenschleimhaut 442.
Magistral 217.
Magnesia 199.
Magnesit 200.

Magnesium 198.
Magnesiumcarbonat 200.
Magnesiumchlorid 199.
Magnesiumhydroxid 199.
Magnesiumoxid 199.
Magnesiumsulfat 199.
Magnesiumverbindungen, Erkennung 200.
Magneteisenstein 236.
Magnetkies 236.
Malachit 212.
Maleïnsäure 367.
Malonsäure 365.
Maltose 385.
Manchesterbraun 402.
Mangan 228.
Manganalaun 229.
Mangancarbonat 229.
Manganchlorid 229.
Mangandioxid 230.
Manganheptoxid 231.
Manganmonoxid 229.
Manganoxidul 229.
Mangansäure 230.
Mangansesquioxid 229.
Mangansulfat 229.
Magansulfid 229.
Manganverbindungen, Erkennung 231.
Manna 382.
Mannit 382.
Mannylnitrat 382.
Marmor 191.
Mascagnin 190.
Mauve 400.
Mauveïn 400.
Melasse 384.
„ Rüben- 344.
Melezitose 386.
Melitose 386.
Mellithsäure 414.
Mennige 205.
Mercaptan 326.
Mercaptide 326.
Mercurammoniumchlorid 215.
Mercurichlorid 215.
Mercurinitrat 215.
Mercurioxid 215.
Mercurisulfid 215.
Mercurisulfocyanat 304.
Mercurithiocyanat 304.
Mercurochlorid 215.
Mercuronitrat 216.
Mercuroxid 216.
Mesaconsäure 371.
Mesitylen 411.
Mesitylensäure 412.
Messing 210.
Messingblech 210.
Metaldehyd 329.
Metalle 7. 152.
„ Atomwärme 155.
„ chemische Eigenschaften 158.
Metalle, Dehnbarkeit 154.
„ der Alkalien 166. 174.
„ „ alkalischen Erden 166. 191.
Metalle, der Aluminiumgruppe 167. 222.
Metalle, der Antimongruppe 167. 254.
Metalle, der Bleigruppe 166. 194. 203.
Metalle, der Cergruppe 167. 222.
„ der Chromgruppe 167. 243.
„ der Eisengruppe 167. 228.
„ der Goldgruppe 167. 260.
„ der Kupfergruppe 167. 209.
„ der Zinkgruppe 166. 198.
„ der Zinngruppe 167. 250.
„ edle 167.
„ Eintheilung 166.
„ leichte 153.
„ physikalische Eigenschaften 152.
Metalle, Schmelzbarkeit 153.
„ schwere 153.
„ specifisches Gewicht 153.
„ specifische Wärme 154.
„ Vorkommen 157.
Metalloïde 7. 12.
Metalloxide 160.
Metallsäuren 161.
Metamerie 289.
Metantimonsäure 255.
Metaoxibenzoësäure 407.
Metaphosphorsäure 134.
Metawolframsäure 248.
Metaxylol 409.

Metazinnsäure 251.
Metermaass 5.
Methan 80. 316.
Methyläthin 379.
Methyläthyläther 323.
Methylalkohol 315.
Methylamin 344.
Methylanilin 401.
Methylbenzol 402.
Methylbrenzcatechin 398.
Methylbromid 317.
Methylbutylcarbinol 383.
Methylbutylketon 383.
Methylcarbylamin 318.
Methylchlorid 317.
„ Darstellung aus Rübenmelasse 344.
Methylconiin 432.
Methylcyanide 318.
Methylenchlorid 353.
Methylgrün 417.
Methylhexylcarbinol 341.
Methyljodid 317.
Methylnonylketon 341.
Methyloxalat 315. 364.
Methylphenylketon 437.
Methylpropylbenzol 414.
Methylprotocatechualdehyd 408.
Methylschwefelsäure 316.
Methyltheobromin 372.
Methylthiocarbimid 345.
Methylverbindungen 315.
Methylwasserstoff 316.
Milch 442.
Milchsäure 359.
Milchsäuregährung 392.
Milchsäurereihe 357.
Milchzucker 385.
Mörtel 192.
Molecül 52. 90. 143. 145.
Molecularformel 145.
„ Ermittelung 292.
Moleculargewicht 144.
Molecularwärme 156.
Molken 385. 439.
Molybdän 247.
Monochloressigsäure 333.
Monoformin 376.
Monoklinisches Krystallsystem 172.
Morphin 433.
Muntzmetall 210.
Murexid 371.
Mussivgold 252.
Mycose 386.
Myosin 438.
Myricylalkohol 341.
Myristinsäure 342.
Myronsäure 430.

N.

Nachtblau 418.
Nahrung der Pflanzen 444.
Naphtalin 421.
Naphtalingelb 423.
Naphtalingruppe 421.
Naphtalinroth 422.
Naphtalinsulfonsäuren 422.
Naphtol 422.
Naphtoxylsäure 423.
Naphtylamin 422.
Narcotin 434.
Natracetessigäther 331.
Natrium 181.
Natriumacetat 331.
Natriumäthyl 350.
Natriumäthylat 322. 331.
Natriumantimoniat, saures 255.
Natriumborat 186.
Natriumborneol 428.
Natriumcampher 428.
Natriumcarbonat 183.
„ saures 186.
Natriumchlorid 183.
Natriumdioxid 182.
Natriumhydroxid 182.
Natriumhypochlorit 94.
Natrium-Kaliumcarbonat 186.
Natriummetantimonat 255.
Natriummethylat 316.
Natriummonoxid 182.
Natriumnitrat 186.
Natriumnitroprussid 302.
Natriumphosphate 132. 133.
Natriumpropinat 350.
Natriumpyrophosphat 133.
Natriumsilicat 187.
Natriumstannat 251.

Natriumsulfantimoniat 256.
Natriumsulfat 186.
Natriumtetrawolframat 248.
Natriumthiosulfat 116. 220.
Natriumverbindungen, Kennzeichen 187.
Natron, doppelt kohlensaures 186.
„ phosphorsaures 132.
„ unterchlorigsaures 94.
„ unterschwefligsaures 116. 220.
Natron, wolframsaures 248.
Natronglas 225.
Nebel, planetarische 277.
Nebelflecke, Spectrum 277.
Nervensubstanz 441.
Neusilber 242.
Neutral 58.
Nichtmetalle 7. 12.
Nickel 242.
Nickelglanz 242.
Nickelmonoxid 242.
Nickelsesquioxid 242.
Nickelsulfat 242.
Nickelsulfid 242.
Nicotin 432.
Niob 260.
Nitrate 54.
Nitrite 64.
Nitroacetonitril 335.
Nitroäthan 325.
Nitrobenzoësäure 405.
Nitrobenzol 397.
Nitrogen 42.
Nitroglycerin 374.
Nitromannit 382.
Nitronaphtalin 422.
Nitroprusside 302.
Nitrosaccharose 385.
Nitrotoluol 403.
Nitroxylchlorid 65.
Nonan 349.
Nonylwasserstoff 349.

O.

Octylalkohol 341.
Octylsäure 341.
Oelbildendes Gas 81.
Oele, ätherische 412. 428.
„ fette 373. 374. 378. 379.
Oelsäure 378.
Oelzucker 374.
Oenanthäther 341.
Oenanthol 341.
Oenanthylsäure 341.
Olefine 351.
Opium 433.
Opiumalkaloïde 433.
Orcin 403.
Organische Verbindungen 278.
„ künstliche Darstellung 445.
Organisirte Fermente 391.
Organisirte Structur 168.
Orseille 403.
Orsellinsäure 403.
Orthit 222.
Orthonitrophenylpropiolsäure 420.
Orthoxylol 409.
Osmium 266.
Osmiumtetroxyd 267.
Oxalate 363.
Oxalonitril 364.
Oxalsäure 363.
Oxalsäurereihe 362.
Oxamid 364.
Oxaminsäure 364.
Oxide 13.
Oxide, basische 58. 160.
„ säurebildende 161.
Oxindol 421.
Oxybenzoësäuren 407.
Oxybenzylalkohol 406.
Oxybenzylgruppe 406.
Oxybuttersäure 361.
Oxycholin 356.
Oxydation 13.
„ im Organismus 443.
Oxydationsflamme 86.
Oxyessigsäure 359.
Oxygen 12.
Oxyisobuttersäure 361.
Oxyphenyläthylamin 414.
Oxypropionsäure 359.
Oxysäuren 57. 162.
Oxytoluol 403.
Ozon 17.

P.

Palladium 264.
Palmitinsäure 342.
Papaverin 434.
Papier 391.
Parabansäure 371.
Paracyan 300.
Paraffine 307.
„ Gewinnung 308.
„ normale 308.
„ Synthese 448.
Paraldehyd 329.
Paraformaldehyd 319.
Paraleucanilin 417.
Paramilchsäure 360.
Paraoxybenzoësäure 407. 412.
Pararosanilin 416.
Paraxylol 409.
Pariser Violette 417.
Pelargonsäure 341.
Penicillium glaucum 392.
Pentamethylpararosanilin 417.
Pentan 339.
Pentonitril 338.
Pentoylsäure 332. 338.
Pentylalkohol 338.
Pentylgruppe 338.
Pepsin 442.
Perchlorsäure 96.
Perchromsäure 246.
Pergamentpapier 390.
Perjodsäure 102.
Permanentweiss 197.
Peroxide 161.
Petroleum 307. 308.
Pfannensäure 114.
Pflanzen 443.
„ Nahrung ders. 444.
Pflanzenalbumin 439.
Pflanzencaseïn 439.
Pflanzenfette 374.
Pflanzenfibrin 439.
Pflanzenleim 439.
Phenanthren 425.
Phenol 397.
Phenolfarben 418.
Phenylacetylen 411.
Phenylacrylsäure 412.
Phenylallylalkohol 412.
Phenylamin 400.
Phenylanilin 401.
Phenylenbraun 402.
Phenylmilchsäure 437.
Phenylpropionsäure 413.
Phenylrosaniline 417.
Phosgen 304.
Phosphate 133.
„ als Düngemittel 195.
Phosphoniumjodid 136.
Phosphor 129.
Phosphorbasen 346.
Phosphorige Säure 131.
Phosphorit 195.
Phosphoroxychlorit 137.
Phosphorpentachlorid 137.
Phosphorpentafluorid 138.
Phosphorpentasulfid 138.
Phosphorpentoxid 131.
Phosphorsäure 132.
Phosphorsäureanhydrid 131.
Phosphorsalz 133. 190.
Phosphortrichlorid 137.
Phosphortrioxid 131.
Phosphortrisulfid 138.
Phosphorwasserstoff 135.
Phosphoryl 151.
Phtalsäure, gewöhnliche 411.
Phtalsäuren 410.
Physiologische Chemie 440.
Physikalische Isomerien 426.
Pikrinsäure 398.
Piperidin 431.
Piperin 431.
Piperinsäure 431.
Platin 262.
Platinammoniumchlorid 262.
Platinbasen 264.
Platindichlorid 263.
Platinlegirung 263.
Platinmetalle 168. 264.
Platinmonoxid 263.
Platinschwamm 262.
Platinschwarz 263.
Platintetrachlorid 263.
Polyäthylenglycole 356.
Polymerie 288.
Polythionsäuren 107.
Populin 431.
Porcellan 225.

Porcellanthon 224.
Potasche 179.
Präcipitat, weisser 215.
Präparirsalz 251.
Primäre Alkohole 308.
Propenylalkohol 373.
Propenylnitrat 374.
Propin 381.
Propinylalkohol 381.
Propionitril 325.
Propionsäure 335.
Propoin 379.
Proportionen, constante 15.
" multiple 51.
Propylalkohol, primärer 335.
" secundärer 336.
Propylbenzol 412.
Propylgruppe 335.
Proteïnsubstanzen 437.
Protocatechusäure 407.
Protuberanzen der Sonne 275.
Pseudocumol 412.
Pseudotoluidin 403.
Puddlingsprocess 239.
Purpurin 425.
Purpursäure 371.
Pyrocatechin 398. 407.
Pyrogallol 408.
Pyrogallussäure 408.
Pyrolusit 230.
Pyrophosphorsäure 133.
Pyroxylin 391.

Q.

Quadratisches Krystallsystem 170.
Quantivalenz 147.
Quarz 124.
Quecksilber 214.
Quecksilberäthyl 350.
Quecksilbercyanid 300.
Quecksilberjodid 216.
Quecksilbermethyl 350.
Quecksilberoxid 215.
Quecksilberoxidul 216.

R.

Radicale, zusammengesetzte 87. 150. 282.
Rationelle Formeln 285.
Reaction, alkalische 58.
" saure 57.
Realgar 141.
Rechtsweinsäure 369.
Reduction 32.
Reductionsflamme 86.
Reductionsthätigkeit der Pflanzen 443. 445.
Regen 49.
Reguläres Krystallsystem 169.
Reissblei 71.
Resorcin 398.
Rhodium 264.
Rhombisches Krystallsystem 172.
Ricinusölsäure 379.
Riemann's Grün 202.
Rocellsäure 366.
Römisch-Kamillenöl 378.
Roheisen 239.
Rohrzucker. 384.
Rohstein, Kupfer- 209.
Rosanilin 416.
Rosanilinfarben 416.
Rosolsäure 419.
Rost 233.
Rothbleierz 243.
Rotheisenstein 235.
Rothgültigerz 256.
Rothkupfererz 213.
Rothspiessglanzerz 256.
Rothzinkerz 200.
Rubidium 187.
Rubierythrinsäure 431.
Rückenmark 441.
Ruthenium 265.
Rutil 252.

S.

Säurebildende Oxide 161. 162.
" Radicale 162.
Säuren 57.
" fette 310. 341. 373. 374. 378. 449.

Säuren, mehrbasische 162. 163.
" zweibasische 115. 162. 163.
Säureradical 162.
Salicin 430. 451.
Salicylaldehyd 406. 451.
Salicylsäure 406.
Salicylsäuremethyläther 407. 451.
Saligenin 406. 430.
Salmiak 63. 189.
Salmiakgeist 66.
Salpeter 177.
Salpeteräther 325.
Salpeterplantage 177.
Salpetersalzsäure 93.
Salpetersäure 54.
Salpetersäureanhydrid 58.
Salpetrige Säure 64.
Salpetrigsäureanhydrid 63.
Salze 57. 161.
" basische 164.
" normale 163.
" saure 163.
Salzglasur 227.
Salzsäure 92.
Samarskit 222.
Sarkosin 371.
Sauerstoff 12.
" activer 17.
" physiologische Function 443.
Scheele's Grün 140. 212.
Scheelit 247.
Schiessbaumwolle 390.
Schiesspulver 178.
Schlacke, Hohofen- 239.
Schlagende Wetter 80.
Schlagröhren 335.
Schleimige Gährung 393.
Schleimsäure 387.
Schmelzbarkeit der Metalle 153.
Schmelzen 34.
Schmelzpunkt der Legirungen 159.
" " Metalle 153.
Schmiedeisen 239.
Schnellessigfabrikation 330.
Schwefel 105.
" präcipitirter 181.
Schwefelblumen 106.
Schwefeldichlorid 120.
Schwefeldioxid 108.
Schwefelharnstoff 307.
Schweflige Säure 109.
Schwefelkohlenstoff 120.
Schwefelmilch 181.
Schwefelmonochlorid 120.
Schwefelsäure 111.
" englische 114.
" rauchende 111. 115.
" reine 114.
Schwefelsäurefabrikation 112.
Schwefelsäure-Aethyläther 327.
Schwefelsäureanhydrid 110.
Schwefelsalze 165.
Schwefelsesquioxid 110.
Schwefeltrioxid 110.
Schwefelwasserstoff 117.
Schweinfurter Grün 140. 331.
Schwermetalle 153.
Schwerspath 197.
Sebacinsäure 366.
Secundäre Alkohole 313.
Seide 439.
Seidenleim 439.
Seife 373.
Seignettesalz 368.
Selen 121.
Selenate 122.
Selendioxid 121.
Selenige Säure 121.
Selenite 121.
Selensäure 121.
Selenwasserstoff 122.
Senarmontit 255.
Senföl 377.
Senföle (Thiocarbimide) 345.
Sericin 439.
Serin 440.
Sesquioxide 160.
Sicherheitslampe 86.
Siedepunkt 36.
" homologer Reihen 297.
Silber 216.
Silberblick 217.
Silberbromid 220.
Silberchlorid 220.
Silberdioxid 219.
Silberglanz 220.
Silberjodid 220.
Silberlegirungen 219.
Silbermünzen 219.

Silbernitrat 219.
Silberoxid 219.
Silberoxidul 219.
Silbersulfid 220.
Silbertetrantoxid 219.
Silberverbindungen, Erkennung 221.
Silicate 123. 224.
„ künstliche 125. 225.
Silicium 123.
Siliciumameisensäureanhydrid 126.
Siliciumäthyl 349.
Siliciumchlorid 125.
Siliciumchloroform 126.
Siliciumdioxid 124.
Siliciumfluorid 127.
Siliciumoxychlorid 126.
Siliciumwasserstoff 125.
Silicononylalkohol 349.
Smalte 241.
Smaragd 198.
Soda 185.
„ calcinirte 185.
„ krystallisirte 185.
„ rohe 184.
Sodafabrikation 183.
Sadaofen 184.
Sonne, chemische Zusammensetzung 275.
Sonnenatmosphäre 275.
Sonnenspectrum 273.
Spannkraft 37.
Spatheisenstein 235.
Specifisches Gewicht 17.
„ „ der Metalle 153.
Spectralanalyse 269.
Spectralbänder 270.
Spectrallinien 270.
Spectraltafel 271.
Spectren der Fixsterne 275.
„ der Gase 274.
„ der Kometen 277.
„ der Metalle 273.
„ der Nebelflecken 277.
„ der planetarischen Nebel 277.
Spectren der Planeten 273.
Spectroscop 270.
Spectrum 270.
Spectrum fester und flüssiger Körper 274.
Spectrum der Sonne 273.
Speisskobalt 241.
Spiegeleisen 239.
Spiegelglas 226.
Spiegelmetall 158. 210.
Spiessglanzglas 256.
Spiraeaöl 406.
Spiritus 320.
Spiritus Mindereri 331.
Spratzen des Silbers 219.
Stabeisen 239.
Stärkegummi 387.
Stärkemehl 388.
„ thierisches 388.
Stärkezucker 386.
Stahl 240.
„ ostindischer 248.
Stassfurter Salze 176. 199. 224.
Status nascendi 90. 144.
Stearin 373. 375.
Stearinsäure 342.
Steinkohle 72.
Steinöl 307. 308.
Steinsalz 183.
Stickoxid 62.
Stickoxidul 60.
Stickstoff 42.
„ Bestimmung dess. 291.
Stickstoffbasen 342.
Stickstoffdioxid 62.
Stickstoffeisen 235.
Stickstoffmonoxid 60.
Stickstoffpentoxid 58.
Stickstofftetroxid 64.
Stickstofftrioxid 63.
Stoffwechsel 444.
Storax, flüssiger 411. 412. 413.
Strontian 195.
Strontianit 195.
Strontium 195.
Strontiumhydroxid 195.
Strontiumoxid 195.
Strychnin 434.
Styracin 413.
Styrolen 411.
Styrolylbromid 411.
Suberinsäure 366.
Substitution, umgekehrte 317.
Succinamid 365.
Succinaminsäure 365.

Succinimid 365.
Succinylchlorid 365.
Suffioni 128.
Sulfanilsäure 402.
Sulfantimonite 256.
Sulfarsenate 141.
Sulfarsenite 141.
Sulfate 105. 115.
Sulfide 165.
Sulfite 110.
Sulfocarbamid 307.
Sulfocarbonate 306.
Solfocarbonsäure 306.
Sulfocyansäure 303.
Sulfuryl 151.
Sulfurylchlorid 116.
Sulfurylhydroxychlorid 116.
Sumpfgas 80. 316.
Superoxide 161.
Sylvinsäure 429.
Synthese 15.
„ organischer Verbindungen 447.
Synthese des Wassers 32.

T.

Taback 432.
Talg 373. 375.
Tannin 408.
Tantal 259.
Tantalit 259.
Tantalsäure 260.
Taurin 441.
Taurocholsäure 441.
Tellur 122.
Tellurdioxid 122.
Tellurite 122.
Tellursäure 122.
Tellurwasserstoff 123.
Tension 37.
Terebenten 427.
Terebinsäure 428.
Terephtalsäure 411. 428.
Terpene 426.
Terpentincampher 427.
Terpentinöl 427.
Terpentinölhydrat 427.
Tertiäre Alkohole 314.
Tetraäthylphosphoniumjodid 346.
Tetrachlorchinon 399.
Tetrachlormethan 317.
Tetragonales Krystallsystem 170.
Tetramethylbenzol 414.
Tetramethylmethan 340.
Thallium 207.
Thalliumalaun 207.
Thalliumcarbonat 207.
Thalliumchlorid 207.
Thalliumoxid 207.
Thalliumsesquioxid 208.
Thalliumsulfid 208.
Thalliumtrichlorid 208.
Thau 50.
Thebaïn 434.
Theer 82.
Theïn 372.
Theobromin 372.
Theobrominsäure 342.
Thermometer 39.
Thiacetsäure 334.
Thiere 443.
Thierische Wärme 443.
Thierfette 374.
Thioarsenate 141.
Thioarsenite 141.
Thiocarbamid 307.
Thiocarbimide 345.
Thiocarbonate 306.
Thiocarbonsäure 306.
Thiocarbonylverbindungen 304.
Thiocyansäure 303.
Thioschwefelsäure 116.
Thon 224.
Thoneisenstein 235.
Thonwaaren 225.
Thorit 253.
Thorium 253.
Thymol 414.
Tiglinsäure 378.
Tinkal 128. 186.
Titan 252.
Titandioxid 252.
Titantetrachlorid 253.
Tolan 415.
Toluidin 403.
Toluol 402.
Toluolderivate 402.
Toluylsäure 396.

Tolylen 415.
Torf 72.
Torulazellen 392.
Traganth 388.
Traubensäure 369.
Traubenzucker 386.
Treibarbeit 203. 217.
Triacetamid 335.
Triacetin 374.
Triacetylen 396.
Triäthylamin 345.
Triäthylbismuthin 348.
Triäthylphenylammoniumhydroxid 400.
Triäthylphosphin 346.
Triäthylstibin 348.
Triamidoazobenzol 402.
Triamidotriphenylcarbinol 416.
Triamidotriphenylmethan 417.
Trichloressigsäure 334.
Trichlormethan 317.
Tridymit 124.
Triklinisches Krystallsystem 173.
Trimethylamin 344.
Trimethylarsin 347.
Trimethylbenzole 411.
Trimethylcarbinol 314. 338.
Trimethylmethan 338.
Trinitrin 374.
Trinitrophenol 398.
Trioxybenzol 408.
Triphenylcarbinol 416.
Triphenylmethan 416.
Triphylin 187.
Tristearin 373. 375.
Tropäoline 402.
Tropasäure 437.
Tunicin 391.
Türkisch-Roth 425.
Tyrosin 413.

U.

Ueberchlorsäure 96.
Uebermangansäure 230.
Ultramarin 227.
Ungeformte Fermente 391.
Ungesättigte Verbindungen 285.
Unterbromige Säure 99.
Unterchlorige Säure 94.
Unterphosphorige Säure 135.
Unterphosphorsäure 134.
Untersalpetersäure 65.
Untersalpetrige Säure 62.
Unterschweflige Säure 116.
Uran 248.
Urangelb 249.
Uranit 248.
Uranochlorid 249.
Uranoxid 249.
Uranpecherz 248.
Uranyl 249.
Uranylchlorid 249.
Uranylnitrat 249.
Uranyloxid 249.

V.

Valeriansäure 339.
Valeronitril 339.
Vanadin 258.
Vanadinoxychlorid 259.
Vanadinpentoxid 258.
Vanillin 408.
Verbindungen, aromatische 393.
" chemische 1. 6.
" ungesättigte 285.
Verbindungsgewichte 8. 16. 51.
Verbrennungsanalyse 289.
Verbrennungsröhre zur organ. Elementaranalyse 289.
Verdunstung 37.
Vorgänge, chemische 1.
Volumgewicht 17. 53.
Vulcanisirtes Kautschuk 429.

W.

Wachs 341.
" chinesisches 341.
Wage 4.
Wallrath 341.
Wärme des Blutes 441.
" specifische 154.
" thierische 443.

Wärmecapacität 154.
Wasser 28.
" Ausdehnung 33. 35.
" hartes 193.
Wasserblei 247.
Wasserdampf 37.
" Spannkraft 37.
Wasserglas 124. 187.
Wasserstoff 18.
Wasserstoffbromid 99.
Wasserstoffchlorid 91.
Wasserstoffdioxid 41.
Wasserstoffjodid 101.
Wasserstofflegirungen 159.
Wasserstoffoxid 28.
Wasserstoffpalladium 159.
Wasserstoffpersulfid 119.
Wasserstoffsäuren 162.
Wasserstoffsulfid 117.
Wasserstoffsuperoxid 41.
Wein, Alkoholgehalt dess. 321.
Weingeist 320.
Weinsäure 367.
" Synthese 368. 450.
Weinstein 368.
Weissbleierz 205.
Weissspiessglanzerz 255.
Weizenstärke 389.
Werth, chemischer, der Elemente 147.
Williamson's Blau 302.
Wintergrünöl 315. 407. 451.
Wismuth 257.
Wismuthbasen 348.
Wismuthchlorid 257.
Wismuthglanz 257.
Wismuthnitrat 258.
Wismuthoxychlorid 258.
Wismuthpentoxid 258.
Wismuthsäure 258.
Wismuthtrioxid 257.
Witherit 196.
Wolfram 247.
Wolframerz 247.
Wolframhexachlorid 248.
Wolframoxitetrachlorid 248.
Wolframsäure 248.
Wolframsaures Natron 248.
Wolframtrioxid 248.
Wootz 248.

X.

Xyloïdin 390.
Xylol 409.
Xylylsäure 412.

Y.

Ytterspath 222.
Yttrium 222.

Z.

Zeichen, chemische 16.
Zellen der Hefe 392.
Zellenbau 168.
Zeolithe 224.
Zersetzung, doppelte 55.
Zimmtaldehyd 412.
Zimmtalkohol 412.
Zimmtöl 412.
" künstliches 451.
Zimmtsäure 412.
" künstliche 413. 451.
Zimmtsäureäther 412.
Zink 200.
Zinkäthyl 349.
Zinkblende 200.
Zinkcarbonat 201.
Zinkchlorid 201.
Zinkdampf 201.
Zinkhydroxid 201.
Zinklactat 361.
Zinkoxid 201.
Zinksalze, Nachweis 202.
Zinkstaub 200.
Zinksulfat 201.
Zinksulfid 200. 201.
Zinkvitriol 201.
Zinkweiss 201.
Zinn 250.
Zinnasche 251.
Zinndiäthyl 350.
Zinndichlorid 251.
Zinndioxid 251.
Zinndisulfid 252.
Zinnerz 250.

Zinnmonosulfid 252.
Zinnmonoxid 251.
Zinnoxidul 251.
Zinnober 214.
Zinnsalz 251.
Zinnsäure 251.
Zinnstein 250.
Zinnteträthyl 350.
Zinntetrachlorid 251.
Zinntriäthyl 350.
Zinntriäthylchlorid 350.
Zinnverbindungen, Erkennung 252.
Zirkon 253.
Zirkonium 253.
Zirkoniumoxid 253.
Zucker 384.
Zuckersäure 386. 387.
Zünddetonatoren 335.
Zusammengesetzte Ammoniake 311.
„ Körper 6.
„ Radicale 87. 150. 282.
Zuschläge 237.
Zweibasische Säuren 115. 162. 163.

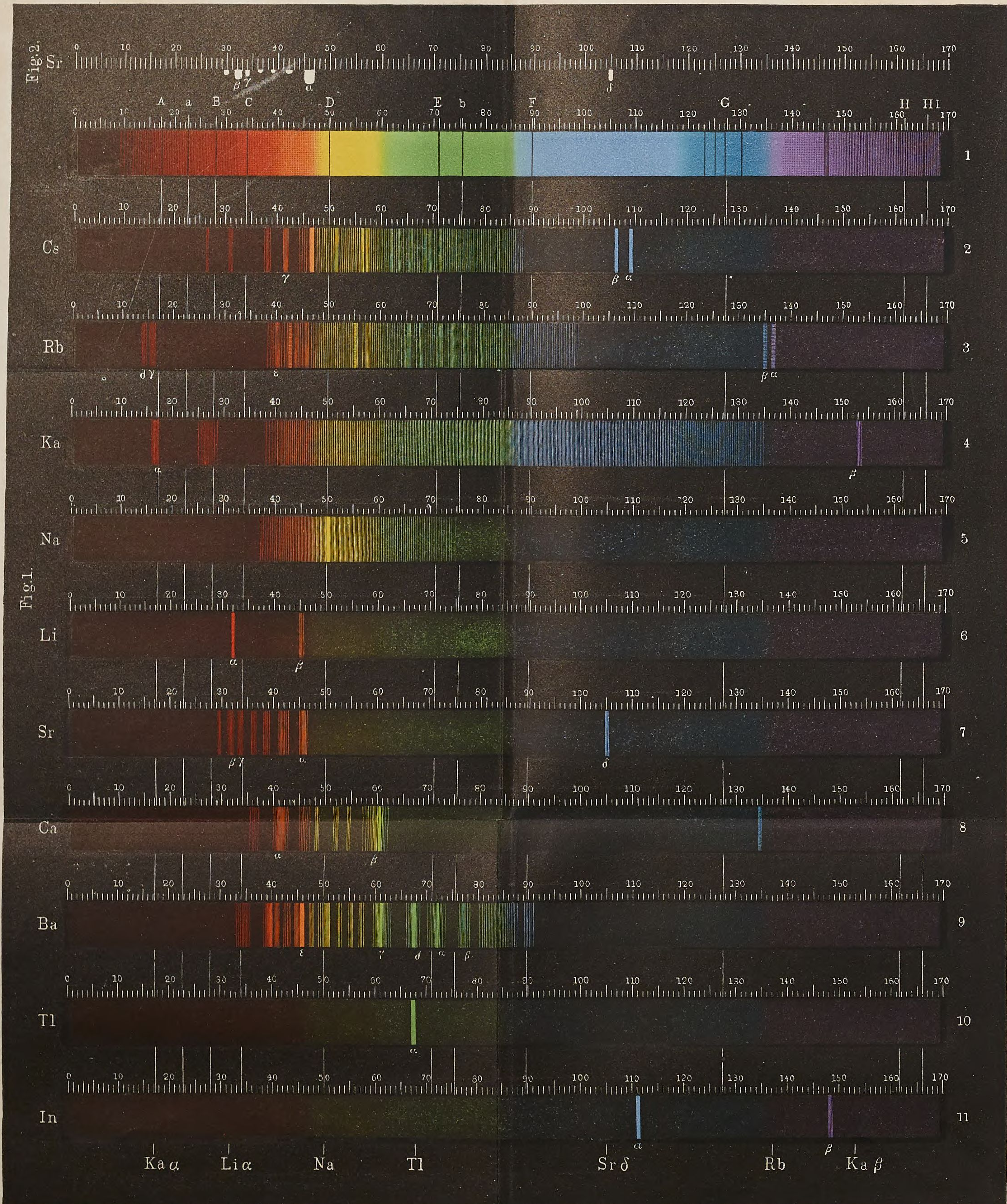
Berichtigungen:

Seite 255, Zeile 11 von oben, statt Sernamontit lies Senarmontit.
Seite 421, Zeile 1 von oben, statt Buttergährung lies Buttersäuregährung.

Zürich 253.
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]

Berichtigungen.

[illegible]
[illegible]


Fig. 2.
Sr
Fig. 1.
A a B C D E b F G H H1
Cs
Rb
Ka
Na
Li
Sr
Ca
Ba
Tl
In
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
Ka α
Li α
Na
Tl
Sr δ
Rb
Ka β

BSB Bayerische StaatsBibliothek

MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Roscoe, Henry E.,

Kurzes Lehrbuch der Chemie nach den neuesten Ansichten der Wissenschaft

Braunschweig 1882

Bamberg, Staatsbibliothek -- Ch.o.138-ac
urn:nbn:de:bvb:12-bsb11438155-6